

**Die Ammonolyse von Chlorphosphoranen
in der
Cyclophosphazensynthese**

KASPAR WEINGAND

1970

Die Ammonolyse von Chlorphosphoranen in der Cyclophosphazensynthese

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Kaspar Weingand

aus

Wall/Kreis Miesbach

1970



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr.rer.nat. Alfred Schmidpeter
2. Prof. Dr.rer.nat. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 1970

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1966 bis Juli 1969 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Priv.-Doz. Dr. Alfred Schmidpeter

durchgeführt.

Mit Herrn Dr. Schmidpeter verband mich in diesen Jahren gemeinsames Interesse an der Arbeit. Für zahlreiche Anregungen und sein großes persönliches Wohlwollen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. mult. Egon Wiberg

für seine großzügige Förderung und Unterstützung.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einführung und Problemstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
1. <u>Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze</u>	3
1.1 Die Ammonolyse des Phosphorpentachlorids	3
1.2 Methylthio-triamino-phosphonium-Salze	7
1.3 Tetraamino-phosphonium-Salze	9
1.4 Diphenyl-benzyl-amino-phosphonium-Salze	11
1.5 Die Ammonolyse von Amino-chlorphosphoranen	12
1.6 Die Ammonolyse von Imino-chlorphosphoranen	18
1.7 Eigenschaften	19
1.71 Infrarotspektren	21
1.72 ^1H -NMR-Spektren	25
1.73 ^{31}P -NMR-Spektren	27
2. <u>Umsetzungen der Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze</u>	30
2.1 Selbstkondensation von Amino-phosphonium-Salzen	30
2.2 Versuch zur Umsetzung mit Dicyanamid	31
2.3 Umsetzungen mit Chlorphosphoranen	31
3. <u>Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene</u>	36
3.1 Versuche zur Gewinnung des Triamino-phosphazens	37
3.2 Bis(dialkylamino)-amino-phosphazene	39
3.3 Dialkylamino-amino-diphosphazene	40
3.4 Kernresonanzspektren	40
4. <u>Umsetzungen der Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene</u>	45
4.1 Darstellung und Reaktionen von Cyclotriphosphazadien-thionen	45
4.2 Darstellungen und Reaktionen wasserstoffs substituierter Cyclo- triphosphazene	50

	Seite
C. <u>Experimenteller Teil</u>	59
1. <u>Analysen und Spektren</u>	59
2. <u>Ausgangsverbindungen</u>	59
3. <u>Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze</u>	59
3.1 <u>Methylthio-triamino-phosphonium-Salze</u>	59
Versuch 1: Methylierung von $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$	59
Versuch 2: Darstellung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$	60
Versuch 3: Darstellung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]_2\text{HgJ}_4$	60
Versuch 4: Hydrolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$	60
Versuch 5: Methanolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$	62
3.2 <u>Tetraamino-phosphonium-Salze</u>	62
Versuch 6: Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit flüssigem NH_3	62
Versuch 7: Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit gasförmigem NH_3	62
Versuch 8: Ammonolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ in MeCN	63
Versuch 9: Darstellung des $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BPh}_4$	63
Versuch 10: Gewinnung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$	63
Versuch 11: Darstellung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]_2\text{HgJ}_4$	64
Versuch 12: Darstellung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BiJ}_4$	64
Versuch 13: Hydrolyse von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$	64
Versuch 14: Thermische Zersetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$	64
Versuch 15: Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit AgCl	65
Versuch 16: Ammonolyse von PCl_5	65
Versuch 17: Umsetzung des Ammonolyseproduktes von PCl_5 mit Et_2NH ..	66
3.3 <u>Phenyl-benzyl-amino-phosphonium-Salze</u>	66
Versuch 18: Alkylierung von Ph_2PCl	66
Versuch 19: Ammonolyse von $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PClBr}$	66
Versuch 20: Darstellung von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{BPh}_4$	67
Versuch 21: Darstellung von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{SbCl}_6$	67
Versuch 22: Alkylierung von PhPCl_2 und PCl_3	67
Versuch 23: Ammonolyse von PCl_3	68

	Seite
3.4 <u>Bis(dialkylamino)-diamino-phosphonium-Salze</u>	68
Versuch 24: Ammonolyse von $(nBu_2N)_2PCl_3$	68
Versuch 25: Darstellung von $[(nBu_2N)_2P(NH_2)_2]BPh_4$	68
Versuch 26: Ammonolyse von $(Et_2N)_2PCl_3$	69
Versuch 27: Darstellung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]BPh_4$	69
Versuch 28: Thermische Zersetzung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$	69
3.5 <u>Tetrakis(dialkylamino)-diamino-diphosphornitrid-Salze</u>	70
Versuch 29: Ammonolyse von $(Me_2N)_2PCl_3$	70
Versuch 30: Gewinnung von $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]BPh_4$	70
Versuch 31: Gewinnung von $[(Me_2N)_2P(NH_2)_2]BPh_4$	71
Versuch 32: Ammonolyse von $(OC_4H_8N)_2PCl_3$	71
Versuch 33: Darstellung von $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2]BPh_4$	71
Versuch 34: Darstellung von $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2]ClJ_4$	71
Versuch 35: Darstellung von $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$. . .	72
3.6 <u>Bis(dialkylamino)-tetraamino-diphosphornitrid-Salze</u>	72
Versuch 36: Ammonolyse von nBu_2NPCl_4	72
Versuch 37: Darstellung von $[N(P(NH_2)_2NnBu_2)_2]BPh_4$	72
Versuch 38: Ammonolyse von Et_2NPCl_4	72
Versuch 39: Darstellung von $[N(P(NH_2)_2NEt_2)_2]BPh_4$	73
Versuch 40: Ammonolyse von Me_2NPCl_4 bei 20^0	73
Versuch 41: Ammonolyse von Me_2NPCl_4 bei -50^0	74
Versuch 42: Gewinnung von $[N(P(NH_2)_2NMe_2)_2]BPh_4$	74
4. <u>Umsetzungen der Amino-phosphonium- und Amino-</u> <u>diphosphornitrid-Salze</u>	75
4.1 <u>Umsetzung mit Aminen</u>	75
Versuch 43: Umsetzung von $[MeSP(NH_2)_3]J$ mit Et_2NH	75
Versuch 44: Umsetzung von $[MeSP(NH_2)_3]J$ mit $PhNH_2$	75
Versuch 45: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]Cl$ mit Et_2NH	76
Versuch 46: Darstellung von $[N(P(NH_2)_3)_2]BPh_4$	76
Versuch 47: Umsetzung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ mit Et_2NH	76
Versuch 48: Umsetzung von $[(Me_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ mit Et_2NH	76

	Seite
4.2	<u>Umsetzung mit Dicyanamid</u> 77
	Versuch 49: Darstellung und Umlagerung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]N(CN)_2$ 77
4.3	<u>Reaktionen mit Chlorphosphoranen</u> 77
	Versuch 50: Reaktion von $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]Cl$ mit PCl_5 und Ph_2PCl_3 . . 77
	Versuch 51: Reaktion von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ mit PCl_5 78
	Versuch 52: Reaktion von $[P(NH_2)_4]J$ mit PCl_5 78
	Versuch 53: Umsetzung von $[P(NPCl_3)_4]JCl_2$ mit Hg 79
	Versuch 54: Reaktion von $[P(NH_2)_4]Cl$ mit PCl_5 79
	Versuch 55: Darstellung von $[P(NPCl_3)_4]SbCl_6$ 80
	Versuch 56: Umsetzung von $[P(NPCl_3)_4]Cl$ mit SO_2 80
5.	<u>Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene</u> 80
5.1	<u>Versuche zur Gewinnung von Triamino-phosphazen</u> 80
	Versuch 57: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit $NaNH_2$ 80
	Versuch 58: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit Na 80
	Versuch 59: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]Cl$ mit $NaOMe$ 81
	Versuch 60: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit Ph_3P und NaN_3 81
	Versuch 61: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit Ag_2O 81
	Versuch 62: Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit $AgOAc$ 81
5.2	<u>Darstellung von Amino-phosphazenen</u> 82
	Versuch 63: Deprotonierung von $[(nBu_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ 82
	Versuch 64: Methylierung von $(nBu_2N)_2P(NH_2)NH$ 83
	Versuch 65: Deprotonierung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ 83
	Versuch 66: Deprotonierung von $[(Me_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ 83
5.3	<u>Darstellung von Amino-diphosphazenen</u> 84
	Versuch 67: Deprotonierung von $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]Cl$ 84
	Versuch 68: Deprotonierung von $[N(P(NH_2)_2NEt_2)_2]Cl$ 84
	Versuch 69: Deprotonierung von $[N(P(NH_2)_3)_2]Cl$ 84
6.	<u>Umsetzungen der Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene</u> 85
6.1	<u>Kondensation mit Dithiophosphonsäureanhydriden</u> 85
	Versuch 70: Darstellung von $MeOC_6H_4PS(NPPh_2)_2NH$ 85

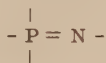
	Seite
Versuch 71: Darstellung von $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}]\text{J}$	85
Versuch 72: Darstellung von $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{N}$	86
Versuch 73: Darstellung von $\text{PhSPS}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$	86
Versuch 74: Methylierung des $\text{PhSPS}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$	86
Versuch 75: Darstellung von $\text{PhSP}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{N}$	87
Versuch 76: Umsetzung von $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ mit $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{PS}_2)_2$. . .	87
Versuch 77: Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ mit $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{PS}_2)_2$	87
6.2 <u>Kondensation mit Phosphoniten</u>	88
Versuch 78: Darstellung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$	88
Versuch 79: Methylierung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$	88
Versuch 80: Umsetzung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und Et_2NH . . .	88
Versuch 81: Umsetzung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$	89
Versuch 82: Darstellung von $\text{PhOPH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$	89
Versuch 83: Umsetzung von $\text{PhOPH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$	89
D. <u>Zusammenfassung</u>	91
E. <u>Literaturverzeichnis</u>	97

Verwendete Abkürzungen

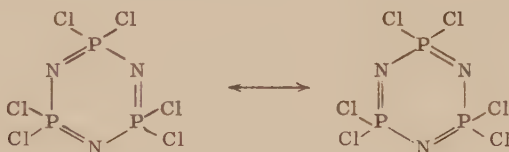
$\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{nBu} = \text{n-C}_4\text{H}_9$,
 $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$,
 $\text{Schmp.} = \text{Schmelzpunkt}$

A. Einführung und Problemstellung

Mit der im vorigen Jahrhundert erstmals beschriebenen Ammonolyse von PCl_5 setzte die Entwicklung eines Teilgebietes der anorganischen Chemie, das man heute allgemein als Phosphazenenchemie bezeichnet, ein. Es wird auch für noch nicht absehbare Zeit ein weites Betätigungsfeld sein. Durch die Verknüpfung der charakteristischen Gruppierung



mit organischen Resten gelangte man zu einer kaum noch übersehbaren Vielzahl von Phosphazenen, von den nur eine solche Gruppierung enthaltenden bis zu den langkettigen und den cyclischen Verbindungen. Als Stammverbindung der letzten kann das Hexachlorcyclotriphosphazen gelten (die entsprechende Wasserstoffverbindung $(\text{NPH}_2)_3$ ließ sich bisher nicht darstellen):



Diese Schreibweise mag zu einem Vergleich mit der Benzolformel verleiten. Überdies verlaufen Substitutionen auch hier nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten. Bezüglich der durch die Doppelbindungen symbolisierten Bindungsverhältnisse bestehen unterschiedliche Auffassungen.^{1,2} Aromatizität, wie sie mit dem System des Benzols verbunden ist, kommt dem $(\text{NPCl}_2)_3$ jedoch keinesfalls zu.

Cyclophosphazene bestimmter Substitution können nicht in jedem Fall aus $(\text{NPCl}_2)_n$ gewonnen werden. Die Substitution des fertigen Rings wird hier sinnvoll ergänzt durch den Ringaufbau aus in bestimmter Weise substituierten Vorstufen. Als solche haben sich endfunktionelle Diphosphornitrid-Systeme vielfach bewährt.

In diesem Sinn war es Aufgabe dieser Arbeit, die Ammonolysen von Halogenphosphoranen $\text{R}_n\text{P}\text{Hal}_{5-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) vor allem im Hinblick auf die Bildung nicht oder niedrig kondensierte Produkte $[\text{R}_n\text{P}(\text{NH}_2)_{4-n}] \text{Hal}$ und $[\text{N}(\text{R}_n\text{P}(\text{NH}_2)_{3-n})_2] \text{Hal}$ zu untersuchen. Letztere sollen als solche oder nachdem sie durch Deprotonierung in die ihnen zugrundeliegenden freien Basen übergeführt wurden als Cyclisierungskomponenten die

Möglichkeiten der Synthese cyclischer Phosphazene bereichern. Im Zusammenhang mit der Vermeidung von begleitender Kondensation sollten auch neue Möglichkeiten zur P-N-Verknüpfung bedacht werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

1. Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze

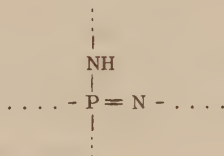
1.1 Die Ammonolyse des Phosphorpentachlorids ³

Sie darf als die klassische Reaktion der Phosphazenchemie gelten. Ihr schenkte schon 1811 Davy ⁴ seine Aufmerksamkeit, ihre detaillierte Klärung beansprucht auch noch das Interesse unserer Tage. Ohne besondere Vorkehrungen durchgeführt liefert die Umsetzung von PCl_5 mit NH_3 ein weißes Reaktionsprodukt, das sich mit Wasser auf-trennen läßt. Liebig ⁵ schreibt 1832 dazu an Wöhler: "Das Wasser enthielt nur Salmiak und keine Spur von Phosphorsäure; der Phosphor muß also in die Zusammensetzung des weißen Körpers eingegangen sein". ⁶

Dieser Körper hat die idealisierte Zusammensetzung PN_2H , ⁷⁻⁹ entsteht nach



und wird Phospham genannt. ¹⁰ Es handelt sich um ein über NH-Brücken vernetztes Polyphosphazen: ¹¹



Von Anfang an stand fest, daß die Substanz das Ende einer Folge von Zwischenprodukten ist; Liebig ⁵: "Die Versuche mit Chlorphosphor und Ammoniak versprechen eine vollkommene Lösung einer sehr wichtigen Frage, nämlich über die Existenz von Amiden, an die Rose ¹² nicht gedacht hat . . . allein die Zusammensetzung der Chlorphosphore ist so, daß sich kein einfaches Amid bilden kann". Dennoch blieb der Weg, den die Ammonolyse nimmt, unklar.

Die weitere Bearbeitung der Reaktion führte zu einer Reihe von Produkten und zur Annahme unterschiedlicher Reaktionswege ^{10,13-15} und Zwischenprodukte z.B. von $\text{P}(\text{NH}_2)_5$ (dem einfachen Amid, von dem Liebig spricht) und von $\text{P}(\text{NH}_2)_3\text{NH}$.

Die Reaktionsergebnisse zeigten, daß die Substitution der Chlorfunktionen gegen Amino-reste stets von einer Kondensation, der Verknüpfung von Phosphoratomen über Stickstoff zum Phosphazen, begleitet ist. Beide Partner gehen multifunktionell in die Reaktion ein: PCl_5 di-, tri-, tetra- oder pentafunktionell und auch NH_3 nicht nur mono-

sondern auch di- und trifunktionell. Als maximale Koordinationszahl des Phosphors gegen Stickstoff und des Stickstoffs gegen Phosphor wird dabei 4 bzw. 2 erreicht.

Die unterschiedlichen Ergebnisse resultieren aus dem unterschiedlichen Zusammenspiel von Substitution



und Kondensation



in den formelbedingten Grenzen $\frac{m}{2} \leq n \leq 5-m$

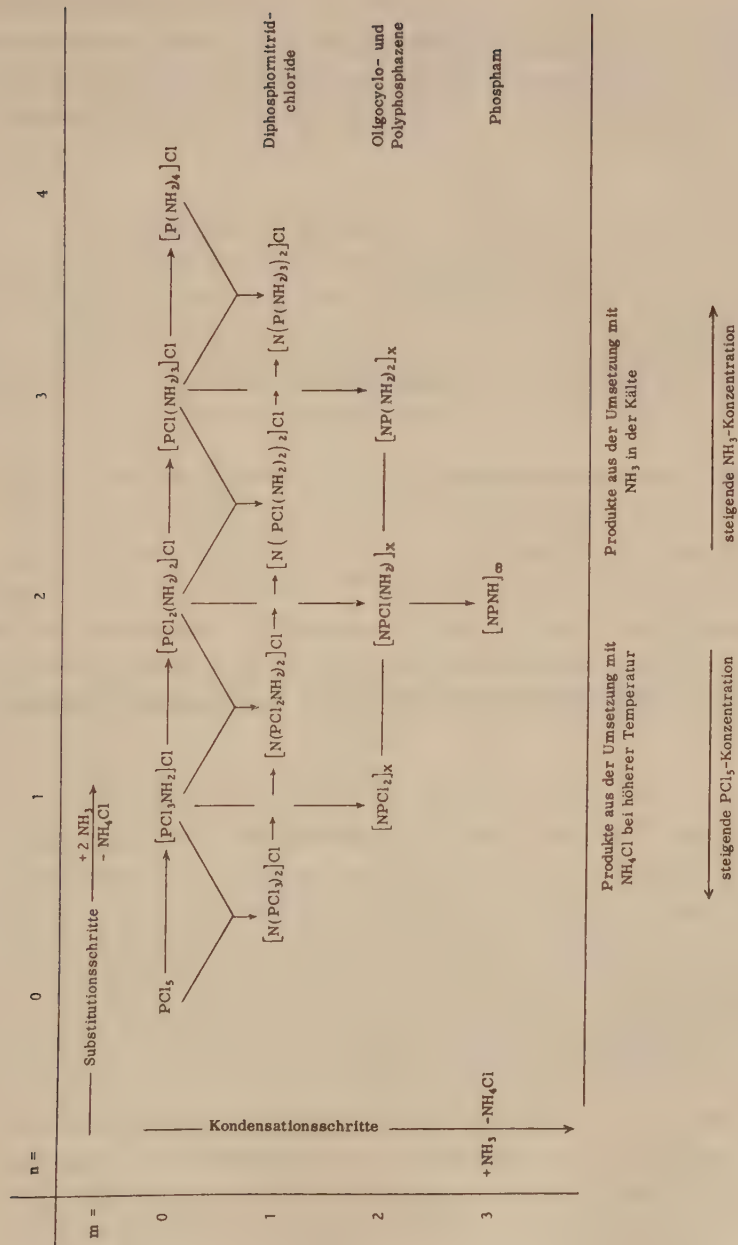
Die Möglichkeiten sind im folgenden Schema vereinfacht zusammengefaßt (S. 5): Substitutionsschritte sind darin nach rechts, Kondensationsschritte nach unten aufgetragen.

Die Kondensation schreitet in der Regel soweit wie möglich fort, d.h. bis entweder der stickstoffgebundene Wasserstoff oder das phosphorgebundene Chlor der jeweils erreichten Substitutionsstufe verbraucht sind. Sie hängt somit offenbar vom Geschwindigkeitsverhältnis von Substitution und Kondensation ab. Je schneller eine hohe Substitutionsstufe erreicht wird (großes n), desto weniger hoch kondensiert ist das Endprodukt (kleines m). In diesem Wettlauf zwischen Substitution und begleitender Kondensation entscheidet die NH_3 -Konzentration.

Durch Anwendung einer hohen Ammoniakkonzentration (und niedriger Reaktionstemperatur) erhält man so als Hauptprodukt anstelle von Phospham ($n = 2, m = 3$) Amino-cyclophosphazene^{14,16} ($n = 3, m = 5$) oder sogar Amino-diphosphornitrid-chlorid¹⁷ ($n = 3,5, m = 1$).

Das Endglied der Reihe ($n = 4, m = 0$), d.h. das reine Substitutionsprodukt $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$ wurde zunächst auf einem Umweg¹⁸ und schließlich auch aus der Ammonolyse von PCl_5 ¹⁹ erhalten (vgl. hierzu Abschnitt 1.3).

Der hier gegebenen Interpretation des Ammonolyseverlaufs liegt als wesentlicher Punkt die Annahme zugrunde, daß Kondensation nur zwischen amino- und chlorfunktionellen Gliedern eintritt, also nur so lange als noch beide nebeneinander vorliegen und die Substitution noch nicht abgeschlossen ist. Aus ihr folgen kinetikbedingt die Unterschiede im Reaktionsergebnis zwangsläufig. Nicht dagegen werden sie als Folge von



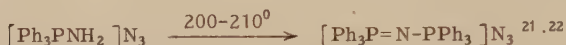
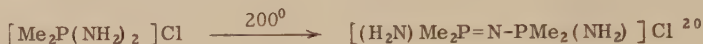
Produkte aus der Umsetzung mit NH_3 in der Kälte

Produkte aus der Umsetzung mit NH_4Cl bei höherer Temperatur

steigende NH_3 -Konzentration

steigende PCl_5 -Konzentration

zunächst vollständiger Substitution und anschließender Kondensation der aminofunktionellen Zwischenstufen verständlich. Ein solcher Reaktionsweg wurde zwar früher mehrfach formuliert, spielt aber unter den üblichen Bedingungen sicher keine Rolle: Aminophosphonium-Salze gehen allgemein erst bei Temperaturen um oder über 200° Selbstkondensation ein.



$[\text{P}(\text{NH}_2)_4] \text{J}$ verändert sich ebenfalls erst oberhalb 200°. ¹⁸

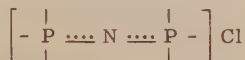
Das oft zitierte Phosphorpentamid $\text{P}(\text{NH}_2)_5$ ^{13, 14} ($n = 5$) und auch das um NH_3 ärmere Imidophosphorsäuretriamid $\text{P}(\text{NH}_2)_3\text{NH}$ ¹⁵ ($n = 4$, $m = 1$) kommen weder als End- noch als Zwischenprodukt in Frage. Das Kation $\text{P}(\text{NH}_2)_4^+$ ist zu wenig acid, um NH_3 anzulagern oder von NH_3 deprotoniert zu werden ¹⁸ (Versuch 6. 7. 16): n kann deshalb 4 und m 8- n nicht überschreiten. Von den N-unsubstituierten Phosphiniminen ließ sich lediglich die Triphenylverbindung durch Ammoniak freisetzen. ²³ Auch gegenüber den kondensierten Aminophosphazenum-Ionen ist NH_3 eine zu schwache Base, um sie zu verändern. ^{17, 24}

Begünstigt ein hohes NH_3/PCl_5 -Konzentrationsverhältnis die im Reaktionsschema rechts stehenden Produkte, so entstehen umgekehrt Verbindungen der linken Dreiecksflanke, wenn dieses Verhältnis klein ist. Diese Bedingung ist bei der üblichen Darstellung der Phosphornitrid-dichloride ²⁵ ($n = 1$, $m = 2$) aus PCl_5 und NH_4Cl bei erhöhter Temperatur erfüllt. Produkte mit noch kleinerem n erzielt man durch Anwendung eines mehr oder weniger großen Überschusses an PCl_5 . Im Extremfall erhält man P_2NCl_7 ($n = 0.33$; $m = 0.67$) ^{25, 26} das als Verbindung von $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2] \text{Cl}$ ($n = 0.5$) + PCl_5 ($n = 0$) = $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2] \text{PCl}_6$ aufgefaßt werden kann (vgl. Abschnitt 2.3).

Im gleichen Sinn wie die Erhöhung der PCl_5 -Konzentration wirkt sich die Verwendung des Ammoniumsalzes einer sehr starken Säure, z.B. von NH_4SbCl_6 aus. ²⁷ Auch hier bleibt die Reaktion mit $n = 0.5$, $m = 1$ stehen und man erhält das dieser Stufe entsprechende $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2] \text{SbCl}_6$.

Zusammengenommen ergibt sich folgendes Bild:

Sowohl ein extrem niederes, wie auch ein hohes NH_3/PCl_5 -Verhältnis führen zu niedrigkondensierten Produkten. Als erste Kondensationsstufe erhält man chlor- bzw. aminofunktionelle Diphosphornitrid-chloride,



Für jede Ammonolyse läßt sich der ungefähre Reaktionsweg in das Substitutions-/Kondensations-Schema mit einem Pfeil nach rechts unten beschreiben, der um so flacher und weiter nach rechts verläuft, je höher das Konzentrationsverhältnis der Reaktanden ist. Unter der im allgemeinen gegebenen Voraussetzung weitestgehender Kondensation gilt für die Produktzusammensetzung bei

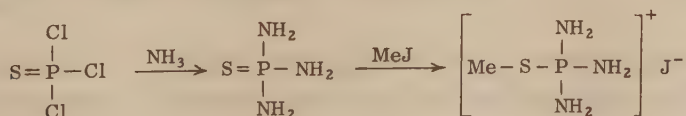
$$\begin{array}{lll} 0 \leq n \leq 1.67: & m = 2n & \text{PN}_n\text{Cl}_{5-3n} ; \\ 1.67 \leq n \leq 3: & m = 5-n & \text{PN}_n\text{H}_{3n-5} ; \\ 3 \leq n \leq 4: & m = 8-2n & \text{PN}_n\text{H}_{4n-8}\text{Cl}_{n-3} . \end{array}$$

Der Extremwert von $m = 3.33$, d.h. P_3N_5 wird allerdings unter den üblichen Temperaturbedingungen nicht erreicht, sondern erst durch nachträgliches Erhitzen. Auch einige Chlor-amino-cyclophosphazene ($n = 2 \dots 3$, $m = 2$) sind reaktionsträge genug, um einer weiteren Substitution zu entgehen.

1.2 Methylthio-triamino-phosphonium-Salze ¹⁸

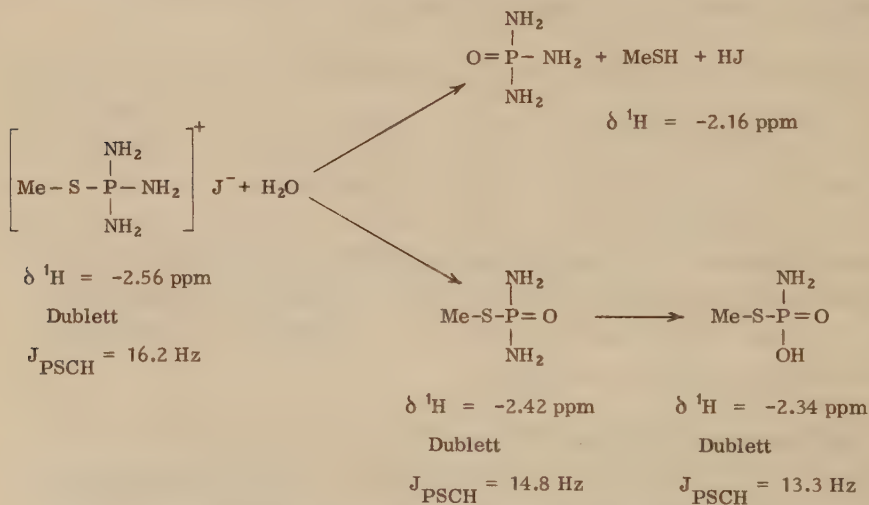
Die Ammonolyse von PCl_5 führt (vgl. voranstehenden Abschnitt) je nach den Reaktionsbedingungen in der Regel zu Kondensationsprodukten wie Amino- di-, ¹⁷ -tri-, ^{14,16} -tetra- ¹⁴ und -poly-phosphazenen. ¹⁴ Dagegen zeigen Phosphoryl- und Thiophosphorylchloride keine Neigung, mit den korrespondierenden Amiden zu kondensieren. ^{28,29}

Die Ammonolyse von PSCl_3 führt deshalb ohne begleitende Kondensation zu $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$. ³⁰⁻³² Die gegenüber PCl_5 zunächst durch den Schwefel blockierte Funktion kann nachträglich durch Alkylieren wieder belebt werden: ³³



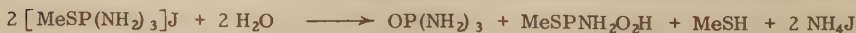
Methylthio-triamino-phosphonium-jodid ³⁴ erhält man quantitativ durch Umsetzung von $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ mit MeJ in einer Acetonitrilsuspension (Versuch 1). Es läßt sich in $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$ und $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]_2\text{HgJ}_4$ überführen (Versuche 2, 3). Das Jodid ist außer in Anilin in organischen Solvenzien unlöslich. Von Wasser und Alkoholen wird es im Gegensatz zu $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$ rasch zersetzt (Versuche 4, 5).

Die Halbwertszeit der Hydrolyse bei 0°C wurde an einer 40proz. Lösung in D_2O ^1H -NMR-spektroskopisch zu rund 20 Minuten bestimmt. Die Hydrolyse verläuft nicht einheitlich; nur zum Teil wird dabei die Methylthiogruppe abgespalten, zum etwas geringeren Teil bleibt sie an den Phosphor gebunden. Bei Raumtemperatur ist die Hydrolyse nach wenigen Minuten vollständig.



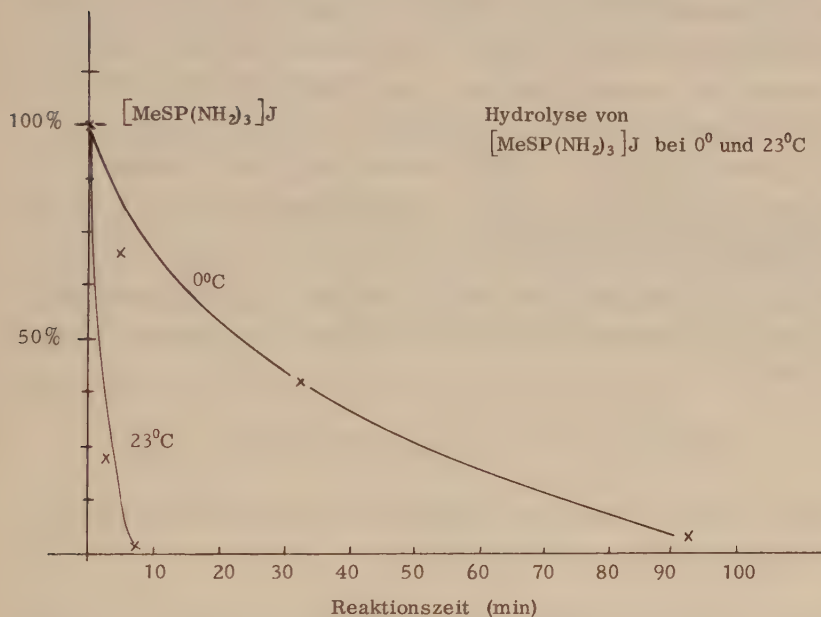
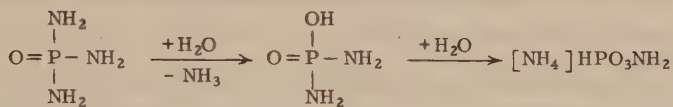
Verschiebungen in D_2O gegen TMS als externen Standard

Der zweite Reaktionsweg dürfte im wesentlichen durch mit dem ersten verbundenen Steigerung von $[\text{H}^+]$ ausgelöst werden. Durch die Kombination beider Wege tritt Aciditätsausgleich ein:



Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer 3 Tage alten Lösung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ in Wasser weist zahlreiche Signale auf. Obige Produkte stellen nicht die Endstufen der Hydrolyse dar,

sondern reagieren mehr oder weniger rasch weiter, z.B. ^{35,36}



$[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ schmilzt bei 161-162°. Wird die Substanz wenige Stunden auf etwa 160-170° erhitzt, so spaltet sich teilweise, nicht jedoch quantitativ MeSH ab unter Bildung eines nicht identifizierten dunkelbraunen Öls (Versuch 1).

1.3 Tetraamino-phosphonium-Salze ¹⁸

Im Gegensatz zur Hydrolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ führt dessen Ammonolyse quantitativ zu einem einheitlichen Produkt, dem Tetraamino-phosphonium-jodid:



Die Umsetzung kann sowohl in flüssigem NH_3 (Versuch 6) als auch - weniger aufwendig - in einer CH_2Cl_2 -Suspension (Versuch 7) durchgeführt werden. Das entstehende

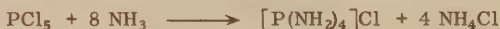
Methylmercaptan wird dabei durch das Einleiten eines NH_3 -Stromes ausgetrieben. Wird die Ammonolyse in einer MeCN-Suspension durchgeführt, so tritt Kondensation ein unter Abspaltung von NH_4J (Versuch 8).

$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ ist thermisch unerwartet beständig; es verändert sich erst ab 210°C ohne zu schmelzen (Versuch 14). Es löst sich lediglich in flüssigem Ammoniak (6 g/100 ml) und Wasser. Beim Erwärmen hydrolysiert das Kation rasch zu $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ (Versuch 13), in kaltem Wasser ist es jedoch im Gegensatz zu den Mittelgliedern³⁷ der Reihe $[\text{Ph}_n\text{P}(\text{NH}_2)_{4-n}]^+$ einigermaßen haltbar. Es läßt sich daraus als Tetraphenylborat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BPh}_4$ und als Reineckat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ fällen (Versuche 9, 10). In einer CH_2Cl_2 -Suspension läßt es sich in ein Tetrajodomercurat (Versuch 11) und ein Tetrajodobismutat (Versuch 12) überführen.

Mit AgCl gelingt es, einen Halogenidaustausch zu erreichen, und somit das bei der Ammonolyse von PCl_5 erwartete Produkt (Abschnitt 1.1) auf einem Umweg zu erhalten (Versuch 15):

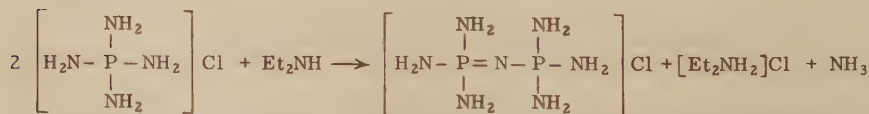


Die daraufhin angestellte neuerliche Überprüfung der Umsetzung von PCl_5 mit flüssigem NH_3 zeigte nun, daß diese tatsächlich nach



verläuft (Versuch 16). Entfernt man das im Rohprodukt mitenthaltene NH_4Cl durch Sublimation im Hochvakuum bei 150° und extrahiert den Sublimationsrückstand mit MeOH so kann $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ rein erhalten werden.

Erst beim Aufarbeiten des Rohprodukts mit Diäthylamin/Chloroform zur Entfernung des NH_4Cl nach Klement und Koch³² tritt Kondensation ein unter Bildung des unlängst beschriebenen,¹⁷ einfach kondensierten Folgeproduktes (Versuch 17):

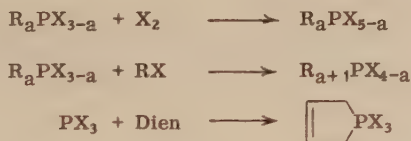


Daß PCl_5 bei tiefer Temperatur mit einem Überschuß NH_3 im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 8 reagiert, stellte schon Besson³⁸ fest. Er erhielt bei langsamer Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf eine kalte Lösung von PCl_5 in CCl_4 unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ein Produkt der Zusammensetzung $\text{PCl}_5 \cdot 8 \text{NH}_3$. Über den Kondensationsgrad sagt das freilich noch nicht viel aus, da alle Reaktionsprodukte $3 \leq n \leq 4$ und mithin $2 \geq m \geq 0$ (vgl. Abschnitt 1.1) im Gemisch mit dem entstandenen NH_4Cl diese Zusammensetzung aufweisen:



Wird im PCl_5 ein Teil der Chlorfunktionen durch Alkyl- oder Arylreste ersetzt, so werden damit die Reaktionsmöglichkeiten bei der Ammonolyse naturgemäß eingeschränkt. Aber auch dort wo die Möglichkeit zur Kondensation noch gegeben ist, scheint die Neigung dazu mit der Zahl der eingeführten Organoreste abzunehmen.

Organohalogenphosphorane sind auf mehreren Wegen zugänglich:



Besonders interessant ist dabei Weg 2 im Fall von $a = 0$ oder auch noch $= 1$ wegen der leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und auch im Hinblick auf die Ammonolyseprodukte. Zunächst wurde die Ammonolyse allerdings an einem bekannten Beispiel mit $a = 2$ untersucht.

1.4 Diphenyl-benzyl-amino-phosphonium-Salze

Diphenylchlorphosphin läßt sich mit Benzylchlorid³⁹ und mit Benzylbromid⁴⁰ alkylieren



Durch Einsatz der Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1 : 1 bei wesentlich höherer Temperatur und verlängerter Reaktionszeit erhielten wir $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PClBr}$ in einer Ausbeute von 83% (Versuch 18). Die Ammonolyse, durchgeführt bei Zimmertemperatur in CH_2Cl_2 -Suspension, liefert quantitativ ein Phosphoniumbromid nach (Versuch 19):



Daß ausschließlich das Bromid entsteht dürfte an der geringeren Löslichkeit von NH_4Cl im Vergleich zum NH_4Br im Reaktionsmedium liegen.

Aus methanolischer Lösung ließ sich ein Tetraphenylborat $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{BPh}_4$ (Versuch 20), aus schwach angesäuerter wäßriger Lösung ein Hexachloroantimonat $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{SbCl}_6$ (Versuch 21) fällen.

Dagegen ließen sich PhPCl_2 und PCl_3 ohne Zusatz von AlCl_3 nicht mehr mit Benzylbromid alkylieren (Versuch 22). Ein Ersatz des Systems $\text{RPX}_2 + \text{X}_2 + \text{NH}_3$ durch das wohlfeilere System $\text{PX}_3 + \text{RX} + \text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Hal}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$ bzw. Aryl) ist nicht möglich. Auch die Umkehrung der Stufenfolge: erst Ammonolyse von PCl_3 , die zu $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ führen soll,⁴¹ dann Alkylierung des Reaktionsproduktes führte nicht zum Ziel. Die Umsetzung des Ammonolyseproduktes mit MeJ bzw. PhCH_2Br ergab lediglich eine N-Alkylierung. Ähnlich dem $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ⁴² das in exothermer Reaktion rasch MeJ aufnimmt,⁴³ müßte sich leicht $[\text{MeP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ bilden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt keinen diesbezüglichen Hinweis (Versuch 23).

Die Ammonolyseprodukte von



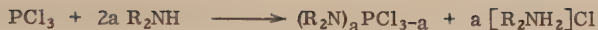
und von



konnten nicht identifiziert werden.

1.5 Die Ammonolyse von Amino-chlorphosphoranen³

Dem Reaktionsschema (Abschnitt 1.1) zufolge sind Ammonolyseprodukte geringen Kondensationsgrades auch dann zu erwarten, wenn man anstelle von PCl_5 von einem weiter rechts in der Substituentenreihe liegenden Punkt, d.h. einem mit Aminoresten vorsubstituierten Chlorphosphoran ausgeht. Das ist allerdings nur dann verifizierbar, wenn die im voraus eingeführten Aminogruppen keinen Wasserstoff tragen. In diesem Sinn soll im folgenden das Schema erweitert auch auf Verbindungen angewendet werden, in denen die Aminogruppen zum Teil durch Dialkylaminogruppen ersetzt sind. Für die Diskussion des Reaktionsschemas ist eine Vorsubstitution allerdings nur in dem Maße interessant, als sie noch die Möglichkeit zur linearen Kondensation offenläßt, d.h. höchstens mit zwei Dialkylaminogruppen. Mono- und Bis-dialkylamino-chlorphosphorane ($a = 1$ bzw. 2) sind durch partielle Aminolyse von PCl_3 und anschließendes vorsichtiges Chlorieren leicht zugänglich:⁴⁵

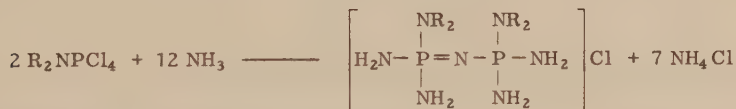


a = 1 oder 2

Früher hatte Michaelis⁴⁶ schon die Verbindungen mit a = 1 aus PCl_5 und dem entsprechenden Dialkylammonium-chlorid zu gewinnen versucht, sie jedoch nur als PCl_5 -Addukte, d.h. in der Form der Hexachlorophosphate erhalten:

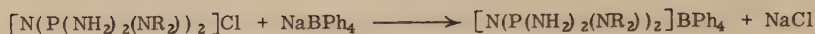


Zur Ammonolyse wurde Ammoniak in die auf -50° gekühlte Lösung des Dialkylamino-chlorphosphorans eingeleitet. Mit a = 1, d.h. den Dialkylamino-tetrachlorphosphoranen entsteht dabei immer und einheitlich das P.P'-Bis(dialkylamino)-tetraamino-diphosphor-nitrid-chlorid (m = 1, n = 3,5):



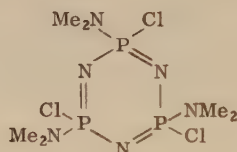
R	Versuch
Me	41
Et	38
n Bu	36

Es treten nur ^{31}P -Signale zwischen -19.4 und -16.9 ppm auf (vgl. Tabelle 5). Die Verbindungen mit R = Me und Et sind außer in polaren organischen Solvenzien auch in Wasser leicht löslich, mit R = nBu auch noch in Petroläther, dagegen nicht mehr in Wasser. Die Butylverbindung wurde in quantitativer Ausbeute kristallin isoliert. Die Verbindungen sind hydrolysebeständig. Mit NaBPh_4 werden aus ihren methanolischen Lösungen die Tetraphenylborate gefällt, die im ^1H -NMR-Spektrum das erwartete Alkyl-/Phenylgruppen-Verhältnis von 1:1 aufweisen.



R	Versuch
Me	42
Et	39
n Bu	37
H	46 (J ⁻ statt Cl ⁻)

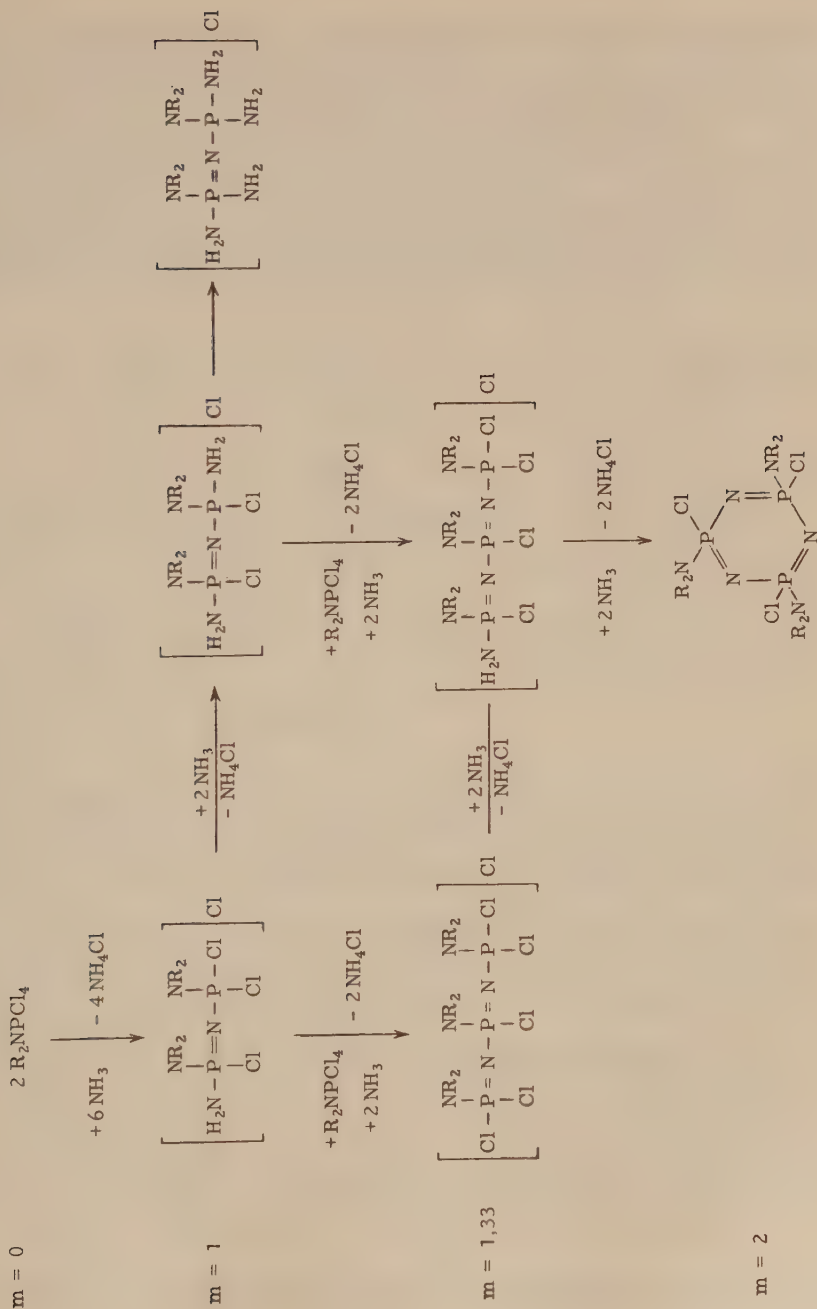
Wird die Ammonolyse von Me_2NPCL_4 bei $+20^\circ$ durchgeführt (Versuch 40), so entsteht neben dem Diphosphornitrid-chlorid auch ein wasserunlösliches und petrolätherlösliches, nicht ionisches Produkt, das sich beim Aufarbeiten mit Wasser kristallin abscheidet.



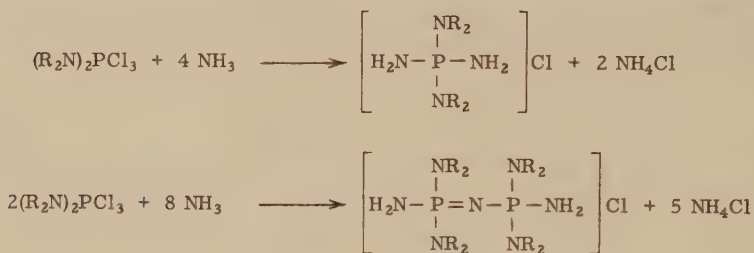
Es erweist sich als ein Gemisch des cis- und trans-Isomeren.

Nebeneinander werden hier also zwei Reaktionswege mit überwiegender Substitution (Produkt: $m = 1$, $n = 3,5$; 80%) bzw. Kondensation (Produkt: $m = 2$, $n = 2$, $x = 3$; 20%) durchlaufen. Es erscheint sinnvoll, die Verzweigung auf der Stufe $m = 1$, $n = 2$ und 2,5 anzunehmen.

Einerseits kann daraus durch Ankondensieren einer weiteren Chlorphosphoran-Molekel ein Triphosphordinitrid-Kation ($m = 1,33$) entstehen. Seine unmittelbare Cyclisierung zum Sechsringsphosphazen ist offenbar stark begünstigt, Anzeichen für offenkettige oder länger-kettige Folgeprodukte wurden jedenfalls nicht gefunden. Andererseits fixiert die Substitution weiteren Chlors gegen Aminoreste ($n = 3$ und 3,5) die Kondensationsstufe $m = 1$ und das Hexaamino-diphosphornitrid-chlorid wird Endprodukt. Umgekehrt ist im einmal gebildeten Cyclophosphazen unter den Bedingungen der Reaktion die Substitutionsstufe $n = 2$ fixiert. Triamino-trichlor-cyclotriphosphazene werden erst unter erheblich energischeren Bedingungen durch Ammoniak weiter substituiert.⁴⁷



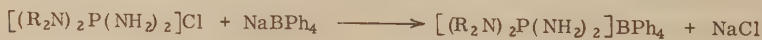
Bei den Bis(dialkylamino)-trichlorphosphoranen ($a = 2$) waren die Ergebnisse der Ammonolyse bei -50^0 weniger einheitlich als bei den Monoamino-Verbindungen ($a = 1$). Bis(dimethylamino)-trichlorphosphoran liefert zu etwa 75 % wieder ein Diphosphornitrid-chlorid ($m = 1$),⁴⁶ eindeutig gekennzeichnet durch das NMR-Signal der N-Methylprotonen (A-Teil eines $A_{12}X X' A'_{12}$ -Spektrums). Daneben läßt sich eine kleine Menge des nicht kondensierten Bis(dimethylamino)-diamino-phosphonium-chlorids ($m = 0$) isolieren. Es ist ausgewiesen durch seine ^{31}P -Verschiebung und das ^1H -Dublett der Methylgruppen.



R	Versuch
Me	29
Et	26
n Bu	24
$(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)_{1/2}$	32

Im Fall $\text{R} = \text{Et}$ macht das Tetraamino-phosphonium-chlorid 90 % des Produktes aus und mit $\text{R} = \text{n Bu}$ entsteht es quantitativ. Aus der Ammonolyse des Dimorpholino-trichlorphosphorans wurde nur das Tetramorpholino-diphosphornitrid-chlorid isoliert.

Die N-alkylierten Tetraamino-phosphonium-chloride sind wohlkristallisierte, auch mit $\text{R} = \text{n Bu}$ noch wasserlösliche Verbindungen, in Wasser weitgehend beständig, z.T. hygroskopisch. Sie können in die Tetraphenylborate übergeführt werden:



R	Versuch
Me	31
Et	27
n Bu	25

Aus den Chloriden sind auch Pseudohalogenide sowohl der Tetraamino-phosphonium-

wie auch der Hexaamino-diphosphornitrid-Kationen leicht darzustellen. Eine Methylen-chloridlösung des Chlorids tauscht mit feinverteiltem Alkalipseudohalogenid oder seiner wäßrigen Lösung glatt das Anion aus. Auf diese Weise wurden z.B. das

$[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]SCN^{48}$ und das $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]N(CN)_2$ (Versuch 49) hergestellt.

Aus den entsprechenden Chloriden wurden ferner $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]BPh_4^{48}$,

$[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2]BPh_4$, $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2]ClJ_4$ und

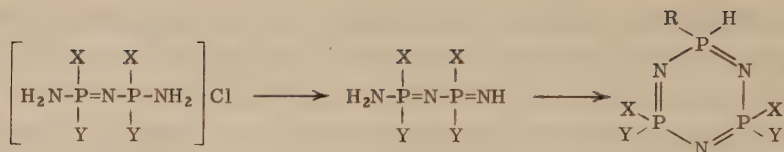
$[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ gewonnen (Versuche 30, 33, 34, 35).

Zusammenfassend ergibt sich für die bei -50^0 geführte Ammonolyse eines Dialkylamino-chlorphosphorans $(R_2N)_aPCl_5-a$: Es werden stets die Substitutionsendstufen $n = 4 - 0,5$ m und mit $a = 1$ selektiv die erste Kondensationsstufe $m = 1$ erreicht. Auch mit $a = 2$ findet man im wesentlichen noch das gleiche Ergebnis, solange R sterisch anspruchslos ist wie in den Dimethylamino- oder Morpholinverbindungen. In Verbindungen mit frei beweglichen längeren Alkylresten am Stickstoff bleibt die Kondensation dagegen fast ganz aus und man erhält ausgezeichnete Ausbeuten des Amino-phosphonium-chlorids $m = 0$, $n = 4$. Tiefe Reaktionstemperatur, steigende Vorsubstitution des Phosphors mit Dialkylaminoresten und raumerfüllende Substituenten am Stickstoff drängen die Kondensation zurück. Das Ergebnis entspricht der Vorstellung vom Wettlauf der Substitution und der (höher zu aktivierenden) Kondensation.

Präparativ besonders bemerkenswert ist der aufgezeigte einfache Weg zu den unkondensierten Amino-phosphonium-Salzen. Während Tetra(arylamino)- und (alkylamino)-phosphonium-Salze aus PCl_5 und einem primären Aryl- oder Alkylamin leicht zugänglich und seit langem bekannt sind,^{46,49,50} wurden NH_2 -tragende Tetraamino-phosphonium-Ionen erst in den letzten Jahren dargestellt. Außer der schon erwähnten, von uns dargestellten^{18,19} (vgl. Abschnitt 1.3) Grundverbindung $[P(NH_2)_4]^+$ wurden sie durch Chloraminierung von Aminophosphinen erhalten:

$[(R_2N)_3PNH_2]Cl$, $R = Me$,⁵¹ Et , nPr , nBu ⁵² und $[C_2H_4(MeN)_2P(NH_2)_2]Cl$ ⁵³

Amino-diphosphornitrid-chloride ($X, Y = \text{Aryl oder Alkyl}$) sind mit ihrer fünfgliedrigen, endfunktionellen PN-Kette wertvolle Zwischenstufen bei der Synthese von Phosphazenen-Heterocyclen geworden.⁵⁴⁻⁶⁰ Die jetzt neuzugänglichen Vertreter mit $X = Y = R_2N$ bzw. $X = R_2N$, $Y = H_2N$ stellen hierfür eine willkommene Bereicherung dar.



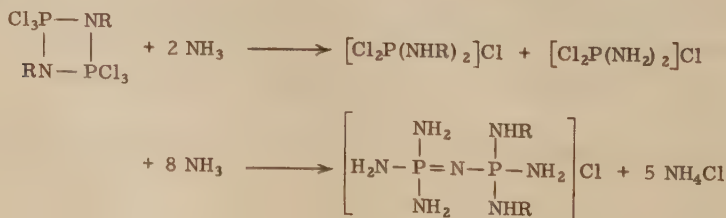
Über die ihnen zugrundeliegenden freien Amino-diphosphazene und deren Cyclisierung wird in Abschnitt 3 bzw. Abschnitt 4 berichtet.

1.6 Die Ammonolyse von Imino-chlorphosphoranen

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Ammonolysen gehen von Chlorphosphoranen aus, in denen eine oder zwei Funktionen des PCl_5 durch ein sekundäres Amin vor-substituiert sind. Eine Vorsubstitution ist natürlich auch - wenn auch weniger variabel - mit einem primären Amin oder mit Ammoniak möglich. Über beides liegen bereits Ergebnisse vor.

Die PCl_5 -Derivate primärer Amine sind anders als die sekundärer auch direkt aus PCl_5 und dem Amin oder seinem Hydrochlorid zu erhalten (vgl. Zitate in I.c.⁶¹). Stets werden dabei pro PCl_5 eine gerade Zahl von Chloratomen, 2 oder 4, substituiert. Bei 2 entstehen Trichlorphosphinimine (Trichlorphosphazene), die jedoch meist dimer vorliegen. Ihre Ammonolyse wurde für die Fälle $\text{R} = \text{Ph}$ ⁶² und eine Reihe (z.T. auch sterisch anspruchsvoller Alkylreste⁶¹) untersucht. Sie führt stets zu N,N'-disubstituierten Hexaamino-diphosphornitrid-chloriden; unkondensierte Tetraamino-phosphonium-chloride wurden nicht beobachtet. Das Reaktionsergebnis ($m = 1$) entspricht also dem der Ammonolyse eines Dialkylamino-tetrachlorphosphorans R_2NPCl_4 und zwar erwartungsgemäß, da in beiden Fällen von Verbindungen mit $n = 1$ ausgegangen wird.

Nach einer Strukturanalyse⁶³ sind die beiden Alkylaminogruppen nicht auf die beiden Phosphoratome verteilt, sondern an das gleiche gebunden. Der Vierring wird also bei der Ammonolyse offenbar bevorzugt unsymmetrisch gespalten.



In das Reaktionsschema (Abschnitt 1.1) läßt sich die Umsetzung als Übergang von $n = 1$, $m = 1$ nach $n = 3.5$, $m = 1$ einzeichnen.

Ein durch Ammoniak vorsubstituiertes PCl_5 liegt im NP_2Cl_7 vor ($n = 0.5$, $m = 1$). Bei der Ammonolyse bleibt erwartungsgemäß eine weitere Kondensation aus, $m = 1$ vollständig erhalten. Fast quantitativ entsteht hier das Hexaamino-diphosphornitrid-chlorid ($n = 3.5$, $m = 1$), während es bei der Ammonolyse von PCl_5 unter gleichen Bedingungen nur mit 48 % Ausbeute isoliert wird¹⁷ (vgl. Abschnitt 1.3).

Schließlich ist auch noch die Ammonolyse von Chlor-cyclophosphazenen $(\text{NPCl}_2)_x$ in das Schema einzuordnen. Da hier bei $n = 1$ schon die hohe Kondensationsstufe $m = 2$ vorgegeben ist, verläuft sie stets ohne weitere Kondensation.

1.7 Eigenschaften

Im Gegensatz zum $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$, das sich ohne zu schmelzen über 200° zersetzt, weisen die neu dargestellten N-alkylierten Tetraamino-phosphonium-chloride einen definierten Schmelzpunkt auf. $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ und $[(n\text{Bu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ sind in Wasser beständig. $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ ist sehr hygroskopisch. Für die Chloride und die davon dargestellten Salze ergeben sich, wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, einige charakteristische Abstufungen in den Schmelzpunkten und Löslichkeiten.

Tabelle 1 Schmelzpunkte und Löslichkeiten der Amino-phosphonium- und Amino-diphosphor-nitrid-Salze

		Fp (°C)	H ₂ O	MeOH	CH ₂ Cl ₂	MeCN
[P(NH ₂) ₄]X	X = Cl	a)	+	-	-	-
	X = J	a)	+	-	-	-
	X = OAc	a)	+	+	-	-
	X = BPh ₄	a)	-	-	-	-
	X = Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂	a)	-	-	-	-
[(Me ₂ N) ₂ P(NH ₂) ₂]X	X = Cl	183-185	+	+	+ d)	+
	X = BPh ₄	222-224	-	-	-	-
[(Et ₂ N) ₂ P(NH ₂) ₂]X	X = Cl	86- 87	+	+	+	+
	X = BPh ₄	224-225	-	-	-	+
	X = N(CN) ₂	82 ⁰	-	+	+	+
[(nBu ₂ N) ₂ P(NH ₂) ₂]X	X = Cl	193	+	+	+	+
	X = BPh ₄	109-111	-	+	+	+
[N(P(NH ₂) ₂ NMe ₂) ₂]X	X = Cl	b)	+	+	+	+
	X = BPh ₄	c)	-	-	-	+
[N(P(NH ₂) ₂ NEt ₂) ₂]X	X = Cl	105	+	+	+	+
	X = BPh ₄	186	-	-	+	+
[N(P(NH ₂) ₂ NnBu ₂) ₂]X	X = Cl	91- 94	+	+	+	+
	X = BPh ₄	106	-	+	+	+
[N(P(NH ₂)(NMe ₂) ₂) ₂]X	X = Cl	126-128	+	+	+	+
	X = BPh ₄	180-185	-	-	+	+
[N(P(NH ₂)(NC ₄ H ₉ O) ₂) ₂]X	X = Cl	229	+	+	+	+
	X = BPh ₄	204-206	-	-	+	+

+ bedeutet, daß die Verbindung in dem bezeichneten Solvensgut, - daß sie kaum löslich ist

a) Kein definierter Schmelzpunkt

b) Substanz wurde nicht kristallin erhalten

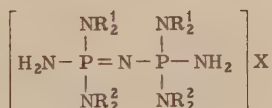
c) Substanz wurde nicht rein erhalten

d) Die Löslichkeit reichte aus, um ein ¹H-NMR-, nicht jedoch ein ³¹P-NMR-Spektrum in diesem Lösungsmittel aufzunehmen

1.71 Infrarotspektren

Die IR-Spektren lieferten wertvolle Hinweise bei der Aufklärung der Struktur. So konnte rasch und sicher zwischen unkondensierten und kondensierten Verbindungen unterschieden werden. Letztere weisen sehr intensitätsstarke $\nu_{as} P_2N$ -Banden ^{11,64,65} mit beim Anionenaustausch geringfügig wechselnden Lagen und Intensitäten auf (Tabelle 2).

Tabelle 2 $\nu_{as} P_2N$ -Banden der Amino-diphosphornitrid-Salze (in cm^{-1})



R ¹	H	Me	Et	n Bu	Me	(O(C ₂ H ₄) ₂) _{1/2}
R ²	H	H	H	H	Me	(O(C ₂ H ₄) ₂) _{1/2}
X = Cl	1265	1272	1298	1257	1273	1245
X = BPh ₄	1276	a)	1297	a)	a)	1256

a) nicht vermessen

Die Zuordnungen der Banden in Tabelle 3 lassen sich nicht zuletzt aufgrund der Einfachheit der Spektren überzeugend treffen.

Tabelle 3 IR-Banden der Verbindungen

$[P(NH_2)_4]Cl$	und	$[(Me_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$
	Zuordnung	
3352 s 3233 s 3100 s	νNH_2	3185 s 3080 s
	νCH_3	2940 m 2848 w 2810 w
1562 s	δNH_2	1567 s
	δCH_3	1461 m
	νNC_2 a)	1290 s
	νNC_2 b)	1158 s
1072 s	$\nu PN(H_2)$	1059 m
	$\nu PN(C_2)$ c)	1031 s
954 s	$\nu PN(H_2)$ c)	988 s
	$\nu PN(C_2)$ d)	737 s

- a) Die Bande bei etwa 1280 cm^{-1} soll charakteristisch für die Dimethylaminogruppe sein, unabhängig von dem daran gebundenen Atom. ⁶⁶
- b) Die Bande bei etwa 1150 cm^{-1} wird in der Literatur als $\nu_{as} NC_2$, ^{43,66} bzw. als νCN ⁵² angegeben.
- c) Die Bande bei etwa 980 cm^{-1} soll νCN ⁶⁷ oder $\nu PN(C_2)$ ⁴³ sein.
- d) Die Bande bei etwa 740 cm^{-1} wird als $\nu_{as} PN_2$ ⁴³ und als $\nu PN(C_2)$ ^{66,67} angesehen.

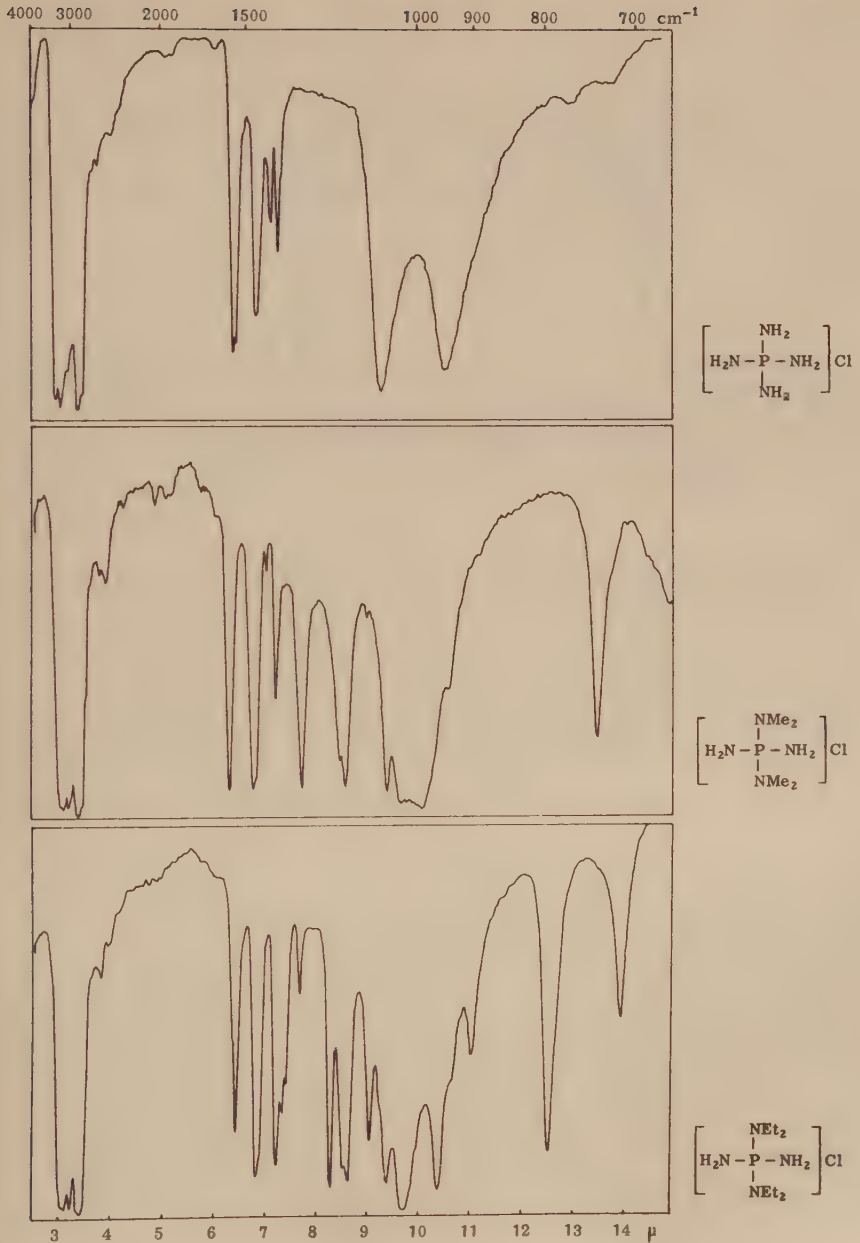


Abb. 1 IR-Spektren einiger Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze (Nujolsuspension)

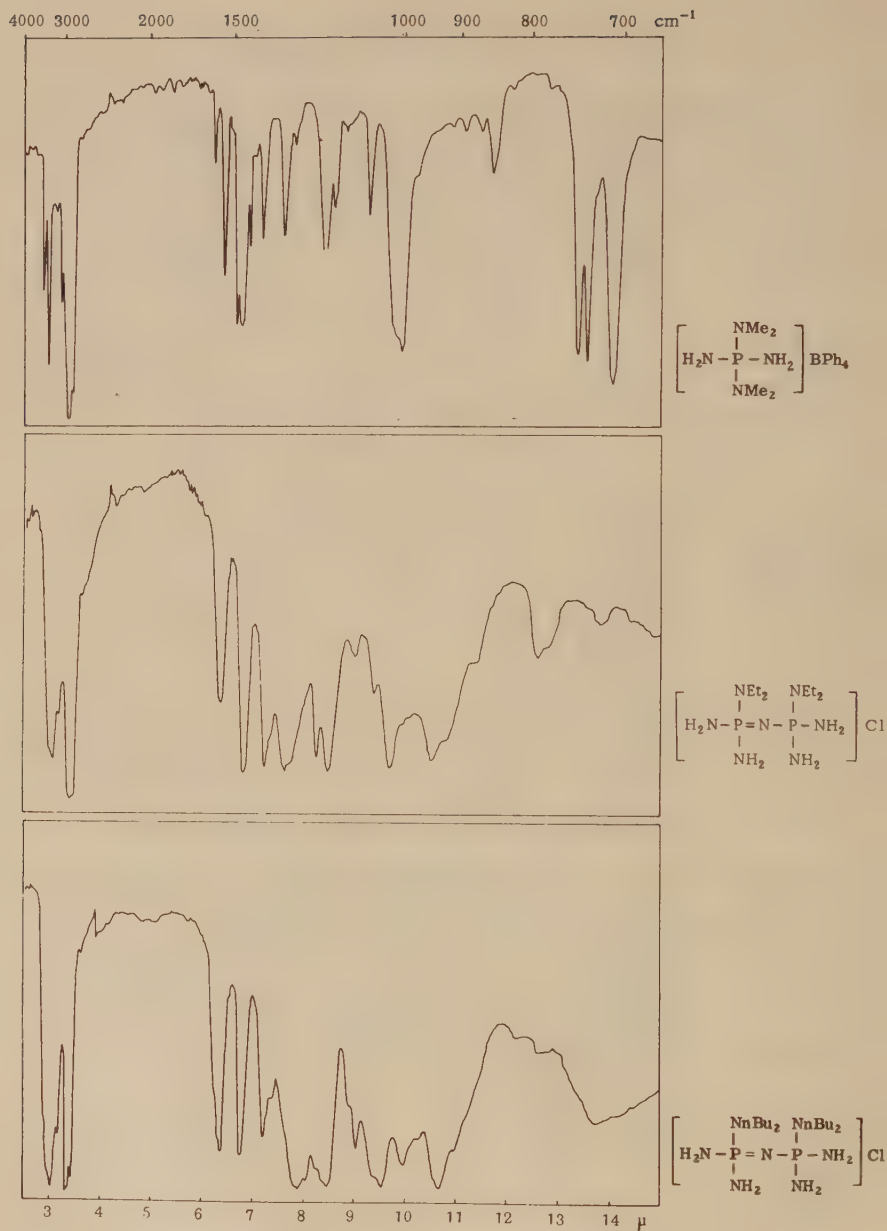


Abb. 1 Fortsetzung

1.72 ¹H-NMR-Spektren

Vielfach erlauben die ¹H-NMR-Spektren einfache und eindeutige Rückschlüsse. So ist das Intensitätsverhältnis der Alkyl- und Aminoprotonen-Signale eine Funktion des Kondensationsgrades m, beispielsweise bei den Dimethylaminoverbindungen (vgl. Schema in 1.1).

$$I(\text{CH}_3) : I(\text{NH}_2) = 3a : 4-m-a$$

Lassen sich die als Chloride anfallenden Produkte in Tetraphenylborate überführen, so wird damit nicht nur die ionische Bindung des Chlors belegt, sondern das Protonenspektrum ermöglicht nun auch eine direkte Angabe der Kationgröße, indem man die Zahl der Phenylprotonen des Anions mit der der Alkyl- und Aminoprotonen des Kations in Beziehung setzt.

Schließlich ist im Fall der Dimethylaminoverbindungen auch noch die Form des Methylprotonensignals aufschlußreich. Während die ³¹P-¹H-Kopplung für m = 0, d.h.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+$ -Ion ein einfaches Dublett ergibt, sind die Me-Signale in kondensierten Verbindungen ($m \geq 1$) komplexe Multipletts mit dominierender Dublettstruktur. Hier ist nämlich noch die Kopplung mit dem Nachbarphosphor zu berücksichtigen; die Phosphoratome in den kondensierten Verbindungen sind zwar symmetrie- aber nicht magnetisch äquivalent (vgl. Abb. 2).

Die drei Phosphoratome des cis-Isomeren sind symmetrieäquivalent, in bezug auf die Methylprotonen sind davon aber nur jeweils zwei (die entfernteren) auch magnetisch äquivalent. Im trans-Isomeren stehen die Protonen der zueinander cis-ständigen Dimethylaminogruppen zwei symmetrie- aber nicht magnetisch äquivalente und ein nicht symmetrieäquivalenter Phosphor gegenüber, den Protonen der dritten Dimethylaminogruppe zwei äquivalente und ein nicht äquivalenter (vgl. dazu ⁶⁶⁻⁷¹).

Tabelle 4 Chemische Verschiebung und ^{31}P - ^1H -Kopplung der NH- und αCH -Protonen der Tetraamino-phosphonium- und Hexaamino-diphosphornitrid-Salze (wo nicht anders angegeben gemessen in CH_2Cl_2 gegen TMS intern)

	R	Z	$\delta\ ^1\text{H}(\text{NH})$ ppm	$\delta\ ^1\text{H}(\text{NCH})$ ppm	J Hz
$[\text{P}(\text{NR}_2)_2(\text{NH}_2)_2]\text{Z}$ (a = 2, m = 0)	Me	Cl a)		-2.73	11.0 +
		BPh ₄ b)	-3.5	-2.62	10.7 +
	Et	Cl	-5.28	-3.21	11.8 +
		N(CN) ₂ b)	-4.28	-3.15	11.7 +
		BPh ₄ b)	-3.63	-3.07	12.3 +
	n Bu	Cl	-5.10	-3.09	
		BPh ₄		-2.60	
$[\text{N}(\text{P}(\text{NR}_2)_2(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Z}$ (a = 2, m = 1)	Me	Cl	-4.68	-2.70	11.0 ++
		BPh ₄		-2.47	11.0 ++
$[\text{N}(\text{P}(\text{NR}_2)(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Z}$ (a = 1, m = 1)	Me	Cl	-4.38	-2.71	10.2 ++
	Et	Cl	-4.18	-3.18	12.4 ++
		BPh ₄	-2.10	-2.97	12.7 ++
	n Bu	Cl	-4.15	-3.10	
		BPh ₄	-1.92	-2.82	

a) in D_2O , TMS extern; b) in MeCN; + J_{PNCH} ; ++ $J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$

Wie $\delta\ ^{31}\text{P}$ liegt auch $\delta\ ^1\text{H}(\text{NH})$ in den kondensierten Verbindungen (m = 1) bei höherem Feld als in den Tetraamino-phosphonium-Ionen (m = 0) und zwar um rund 1 ppm.

Am auffälligsten ist allerdings die Abhängigkeit von Anion: Mit dem Wechsel vom Chlorid zum Tetraphenylborat rückt die Verschiebung der NH-Protonen um rund 2 ppm (vgl. Abb. 3), die der CH-Protonen um rund 0.2 ppm zu höherem Feld. Wiederum parallel dazu verschiebt sich auch $\delta\ ^{31}\text{P}$ um meist 2-3 ppm feldaufwärts (vgl. Tabelle 5).

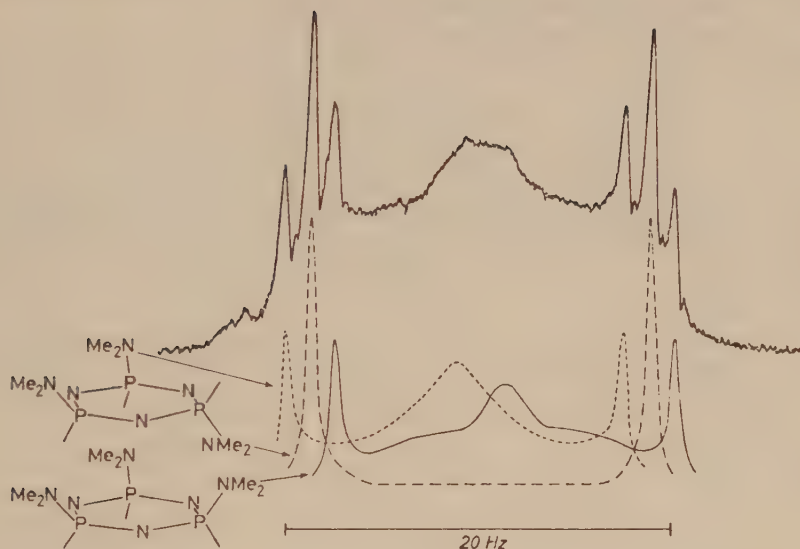


Abb. 2 ^1H -NMR-Signale des Gemisches von *cis*- und *trans*- P,P',P'' -tris(dimethylamino)-trichlor-cyclotriphosphazen und ihre Zuordnung

1.73 ^{31}P -NMR-Spektren

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Ammonolysen war die ^{31}P -NMR-Verschiebung eine große Hilfe, da sie rasch und sicher zwischen den einzelnen Kondensationsstufen zu unterscheiden erlaubt.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen,⁷² daß ein Phosphazenenstickstoff regelmäßig einen höheren Abschirmungsbeitrag leistet als ein Aminstickstoff. Die chemische Verschiebung eines mit vier Stickstoffatomen umgebenen Phosphors rückt mit jeder Umwandlung eines Amino- in einen offenkettigen Phosphazo-Substituenten regelmäßig um rund 20 ppm zu höherem Feld (vgl. dazu auch Abschnitt 2.3). So ergeben sich für die Produkte der vollständigen Ammonolyse mit $m = 0$, $n = 4$ und $m = 1$, $n = 3.5$ zwei wohl unterschiedene Bereiche bei -40 bis -30 und bei -20 bis -10 ppm (vgl. Tabelle 5 und Abb. 3).

Tabelle 5 Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ der neudargestellten und der bekannten Tetraamino-phosphonium- und Hexaamino-diphosphornitrid-Salze

(wo nicht anders angegeben gemessen in CH_2Cl_2 ; in ppm)

		$\begin{array}{c} \text{X} \quad \oplus \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{P} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{Y} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \quad \oplus \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{Y} \quad \text{Y} \end{array}$	
X	Y	$\text{Cl}^\ominus$	$\text{BPh}_4^\ominus$	$\text{Cl}^\ominus$	$\text{BPh}_4^\ominus$
Me_2N	H_2N			-19,4 a)	-19,0 b)
Et_2N	H_2N			-16,9	-13,4
nBu_2N	H_2N			-18,2	-13,7
Me_2N	Me_2N	-39,5	-36,9 b)	-19,7 ($\text{SCN}^\ominus$: -19,0)	-17,0
$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}$			-14,1 c)	-12,6 a)
Et_2N	Et_2N	-37,8 ($\text{N}(\text{CN})_2^\ominus$: -37,7) b)	-35,6 b)	-18,1 a)	
nBu_2N	nBu_2N	-38,2	-33,3	-18,9 a)	
H_2N	H_2N	-28,4 c) ($\text{J}^\ominus$: -31,6) c) ($\text{OAc}^\ominus$: -27,8) c)	f)	-15,6 d) ¹⁷ ($\text{J}^\ominus$: -18,2) c)	-13,0 b)
MeHN	H_2N g)			-16,5 e) ¹⁷	
RHN	H_2N			-15,0 bis -14,4 d) ⁶¹	

- a) nicht isoliert; b) in MeCN ; c) in H_2O ; d) in MeOH ; e) Lösungsmittel nicht angegeben;
 f) wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmt; g) Isomeres mit beiden MeHN -Gruppen am gleichen P.

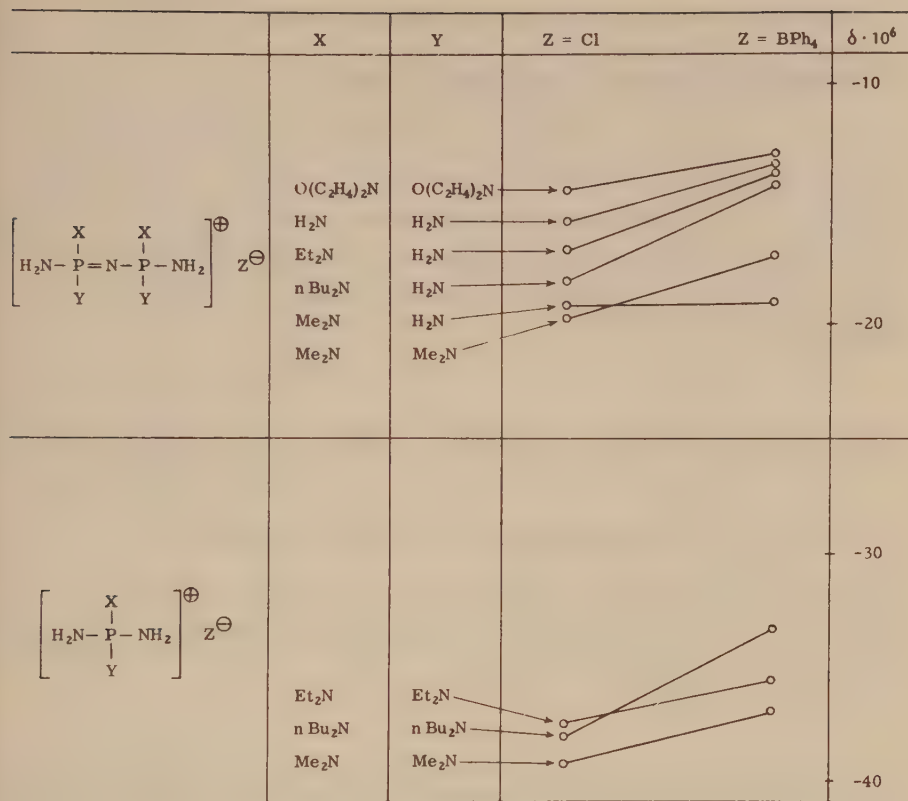
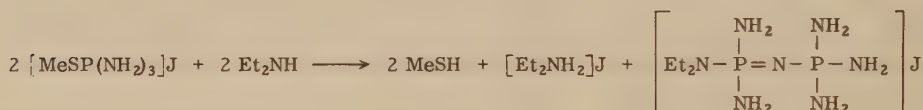


Abb. 3 Vergleich der ³¹P-Verschiebungen der Tetraamino-phosphonium- und Hexamino-diphosphornitrid-Salze in Abhängigkeit vom Anion Cl[⊖] oder BPh₄[⊖]

2. Umsetzungen der Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze

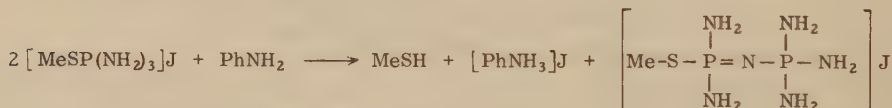
2.1 Selbstkondensation von Amino-phosphonium-Salzen

Während die Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit NH_3 glatt und ohne begleitende Kondensation zum Substitutionsprodukt führt (vgl. Abschnitt 1.3), überwiegt bei den Aminolysen mit primären und sekundären Aminen die Kondensation. $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ reagiert mit der molaren Menge von Et_2NH zwar unter Freisetzen von Methylmercaptan aber auch unter Bildung fast eines halben Äquivalents Diäthylammoniumjodids, was auf eine Reaktion im Sinne von



hinweist. Das Produkt wurde allerdings nicht identifiziert (Versuch 43).

Zweitägiges Erhitzen mit überschüssigem Anilin führte ebenfalls zur Kondensation (Versuch 44). Dabei konnte die Bildung von Anilinhydrojodid und Methylthio-pentaamino-diphosphornitridjodid nachgewiesen werden:



Wie sich ^1H -NMR-spektroskopisch leicht zeigen läßt geht das Anilin nicht in das Reaktionsprodukt ein.

Im Gegensatz zu dem bis 200° thermisch beständigen $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ (vgl. Abschnitt 1.3, Versuch 14) zersetzt sich $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ schon oberhalb 100° (Versuch 28) unter Abspaltung von $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$. Dabei entsteht zudem ein höherkondensiertes, nicht mehr lösliches Produkt.

Umgekehrt werden $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ durch Et_2NH zur entsprechenden Diphosphornitrid-Verbindung kondensiert (vgl. Abschnitt 1.3), $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ jedoch nicht (Versuche 17, 45, 48, 47).

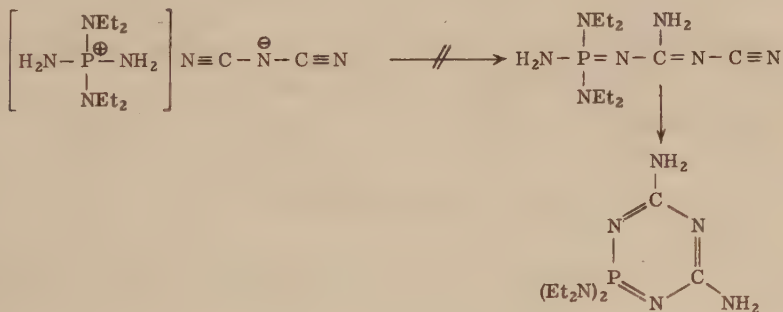
2.2 Versuch zur Umsetzung mit Dicyanamid

Das aus dem Chlorid durch Umsetzung mit $\text{NaN}(\text{CN})_2$ erhaltene $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{N}(\text{CN})_2$ (Versuch 49) wurde einem Umlagerungsversuch (Versuch 49) unterzogen.

Ähnlich der Reaktion ⁵⁹



erhofften wir eine Umlagerung nach

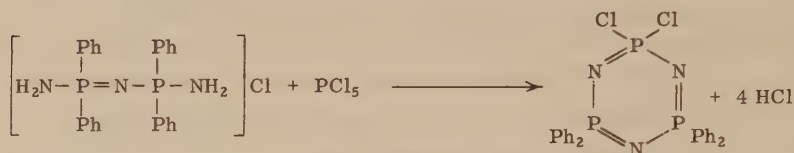


$[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{N}(\text{CN})_2$ erwies sich als thermisch beachtlich stabil, insbesondere trat die Cyclisierung nicht ein. Alle bei der Thermolyse isolierten Reaktionsprodukte wiesen im IR-Spektrum eine Nitrilbande bei 2140 cm^{-1} auf. Milde Bedingungen lieferten die Ausgangsverbindungen zurück, härtere Bedingungen führten zur Zersetzung der Substanz.

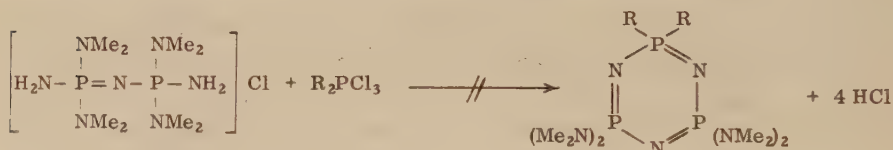
2.3 Umsetzungen mit Chlorphosphoranen

Ammonium-, Dialkylammonium-, Amidinium- und Guanidinium-Salze reagieren mit PCl_5 so, daß eine $-\text{NH}_2$ -Gruppe in eine $-\text{N}=\text{PCl}_3$ -Gruppe überführt wird. ^{25-27,49,73-78} Diese kann mit einer weiteren $-\text{NH}_2$ -Gruppe darüber hinaus eine $-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{N}$ -Verknüpfung eingehen und damit ein Polykondensations- oder gegebenenfalls ein Cyclokondensationsprodukt liefern.

Mit dem diaminofunktionellen Diphosphornitridchlorid $[N(PPh_2(NH_2))_2]Cl$ reagiert PCl_5 wie auch andere Chlorphosphorane $RPCl_4$ und R_2PCl_3 unter Ringschlußreaktion: ^{54,55,79}



Analog versuchten wir Tetrakis(dimethylamino)-diamino-diphosphornitrid-chlorid mit PCl_5 und Ph_2PCl_3 zu einem Cyclophosphazen umzusetzen (Versuch 50):



R = Cl oder Ph

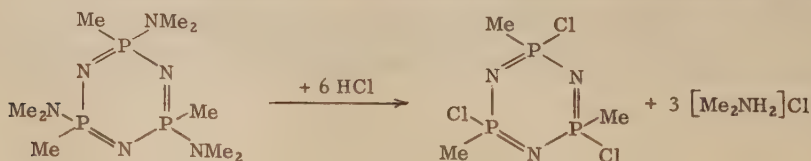
Obwohl versucht wurde die Konzentration des sich nach dieser Gleichung bildenden HCl durch Ausblasen klein zu halten, entstand in großer Menge $[Me_2NH_2]Cl$ und dementsprechend nicht das gewünschte Cyclophosphazen, sondern ein komplexes Gemisch von Phosphazenen, in denen NMe_2 gegen Cl ausgetauscht ist, etwa nach:



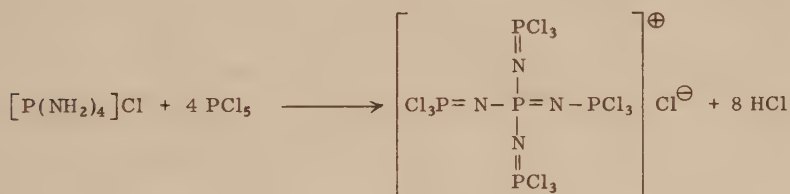
R = Cl oder Ph

Auch bei der Umsetzung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ mit PCl_5 trat Abspaltung der Dialkylaminogruppe ein (Versuch 51).

Tatsächlich sind in der Literatur Fälle beschrieben, bei denen eine an Phosphor gebundene Dialkylaminogruppe durch HCl als Hydrochlorid abgespalten werden kann, z.B.:⁸⁰



Zu einem eindeutigen Ergebnis führten dagegen die Umsetzungen von $[P(NH_2)_4]Cl$, J mit PCl_5 (Versuche 54, 52).¹⁹ Einstufig durchgeführt liefert die Ammonolyse von PCl_5 lineare oder cyclische Phosphazene, an deren Aufbau jeder Phosphor nur mit einer oder zwei seiner vier Koordinationsrichtungen teilnimmt, die mithin unverzweigt sind. Weitere, verzweigende Kondensation wird bei niedrigem NH_3/PCl_5 -Verhältnis durch den Mangel an PNH_2^- , bei hohem durch den Mangel an reaktiven PCl -Funktionen verhindert.³ Hingegen sollte aufeinanderfolgendes Einwirken von NH_3 und PCl_5 im Überschuß zur Kettenverzweigung führen können. Das erste doppelt verzweigte offenkettige Phosphazen erhält man so aus $P(NH_2)_4^+$ durch neuerliche Umsetzung mit PCl_5 :



Mit dem Kation, das wir zur Isomerenunterscheidung in Anlehnung an Neopentan als neo- $[P_5N_4Cl_{12}]^+$ kennzeichnen, wurden außerdem auch das Hexachloroantimonat (Versuch 55)



sowie das Dichlorojodat (Versuch 52)



und das Trijodomercurat (Versuch 53) $[P(NPCl_3)_4]HgJ_3$ dargestellt.

Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 6) zeigt das charakteristische Bild eines (als solches bisher noch nicht beobachteten) AB_4 -Spinsystems ($J/\nu_0\delta = 0.02$) und belegt damit die symmetrische Struktur. Die hohen Verschiebungen entsprechen dem beträchtlichen Anstieg aller $\delta^{31}P$ -Werte der Kationen $[P(NPCl_3)_nCl_{4-n}]^+$ mit n; $[P(NPCl_3)_4]^+$ vervollständigt mit n = 4 diese Reihe (bezüglich der Glieder mit n = 0, 1, 2, 3 vgl. ^{26,81-86} und Tabelle 6).

$\delta^{31}\text{P}$ (terminal) zeigt schön die additive Abhängigkeit von den Substituenten am Nachbarphosphoratom in PNP-Systemen⁸⁷ (vgl. Abb. 4).

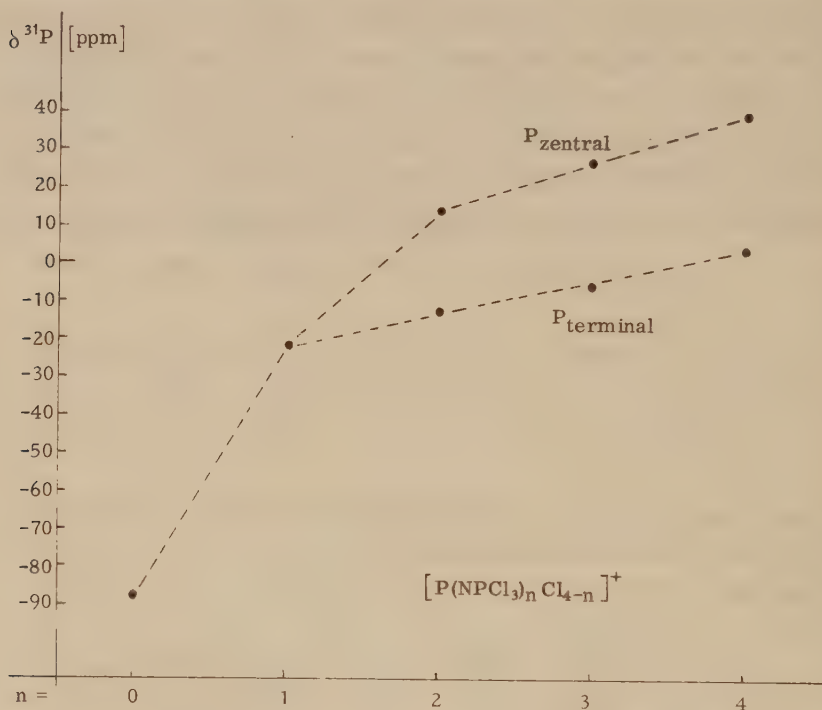
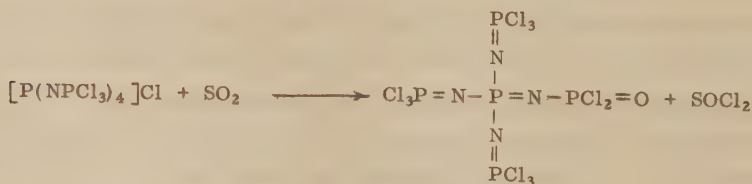


Abb. 4 ^{31}P -NMR-Verschiebungen der $[\text{P}(\text{NPCl}_3)_n\text{Cl}_{4-n}]^+$ -Salze

$[\text{P}(\text{NPCl}_3)_4]\text{Cl}$ wurde mit SO_2 zu $\text{P}(\text{NPCl}_2\text{O})(\text{NPCl}_3)_3$ umgesetzt (Versuch 56):



Es stellt das Endglied der Reihe $\text{P}(\text{NPCl}_2\text{O})(\text{NPCl}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) dar, deren Anfangsglieder bereits beschrieben sind (vgl. ^{26,82,83,88-93} und Tabelle 7). Farblose kristalline Verbindungen, Fp: $81-84^\circ$ ($n = 0$), 47° ($n = 1$), 34° ($n = 2$), 35.5° ($n = 3$).

Tabelle 6 ^{31}P -NMR-Spektren der $[\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}_{4-n}]\text{X}$ -Salze

n	$[\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}_{4-n}]\text{X}$	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]			$J_{\text{P}_\alpha\text{P}_\beta}$ [Hz]
		α	β	γ	
0	$[\text{P}_\beta\text{Cl}_4] \text{ P}_\gamma\text{Cl}_6$		-96, -91	281, 282	
	Cl		80		
	SbCl_6 c)		-87.9		
	ClO_4 c)		-87.1		
	JCl_2 c)		-82.5		
	AlCl_3		-86.5		
	$\text{TiCl}_6/2$ c)		-9.3		
	PF_6		-95		
1	$[\text{P}_\beta(\text{NP}_\alpha\text{Cl}_2)_3\text{Cl}_3] \text{ P}_\gamma\text{Cl}_6$ c)	(-21.4)	-21.4	300.1	
2	$[\text{P}_\beta(\text{NP}_\alpha\text{Cl}_2)_2\text{Cl}_2] \text{ P}_\gamma\text{Cl}_6$ c)	-12.5 ± 1.0	14.0	305 ± 5	45.3 ± 1
3	$[\text{P}_\beta(\text{NP}_\alpha\text{Cl}_2)_3\text{Cl}] \text{ P}_\gamma\text{Cl}_6$ e)	-6.5	26.8	300	29 ± 1
	Cl d)	-6.5	26.8		29 ± 1
4	$[\text{P}_\beta(\text{NP}_\alpha\text{Cl}_2)_4] \text{ Cl}$ a)	3.9	f)		f)
	SbCl_6 a)	3.7	f)		f)
	JCl_2 b)	3.4	38.5		29.9
	HgJ_3 a)	4.1	39.3		28.7

a) in PhNO_2 , b) in C_2Cl_2 , c) in MeNO_2 , d) in C_2Cl_4 , e) in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$,

f) Wegen der geringen Löslichkeit des Chlorids und Hexachloroantimonats konnten einige Daten nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden.

Für die Verbindungen der Reihe mit $n = 1$, $\text{X} = \text{Cl}$; $n = 1$, $\text{X} = \text{SbCl}_6$;

$n = 2$, $\text{X} = \text{Cl}$ sind in der Literatur keine ^{31}P -NMR-Daten angegeben.

Die Verbindung $(\text{Cl}_3\text{P}_\alpha\text{N})_3\text{P}_\beta\text{NP}_\gamma\text{Cl}_2\text{O}$ ist ausgewiesen durch ihr ^{31}P -NMR-Spektrum (aufgenommen in SOCl_2). Es zeigt ein Dublett bei +3.4 ppm, ein Dublett bei +13.9 ppm und ein Doppelquartett bei +38.9 ppm mit den Intensitätsverhältnissen 3 : 1 : 1, entsprechend P_α , P_γ , P_β und den Kopplungskonstanten $J_{\text{P}_\beta\text{P}_\gamma} = 25.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{P}_\beta\text{P}_\alpha} = 21.2 \text{ Hz}$.

Tabelle 7 Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{P}(\text{NPCl}_2\text{O})(\text{NPCl}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$
($n = 0, 1, 2, 3$)

$\text{P}(\text{NPCl}_2\text{O})(\text{NPCl}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$	$\delta^{31}\text{P} [\text{ppm}]$			$J_{\text{P}_\alpha\text{P}_\beta}$ (Hz)	$J_{\text{P}_\beta\text{P}_\gamma}$ (Hz)
	α	β	γ		
$\text{Cl}_3\text{P}_\beta=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{Cl}_2\text{O}$ a)		0.8	13.8		17
		0.1 ± 0.5	14.2 ± 0.2		15.4
		0.1 ± 1.0	12.7		19.5
			14.3 ± 1.0		
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha\text{N}-\text{P}_\beta\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{Cl}_2\text{O}$ a)	-7.1 ± 0.5	20.0 ± 0.5	13.4 ± 0.5	29.5 ± 1	26.7 ± 1
$(\text{Cl}_3\text{P}_\alpha\text{N})_2-\text{P}_\beta\text{Cl}=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{Cl}_2\text{O}$ a)	1.9 ± 0.5	29 ± 0.5	13.6 ± 0.5	28.7	31.0
$(\text{Cl}_3\text{P}_\alpha\text{N})_3-\text{P}_\beta=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{Cl}_2\text{O}$ b)	3.4	38.9	13.9	25.5	21.2

a) in Substanz, unterkühlte Schmelze; b) in SOCl_2

3. Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene

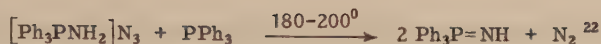
Amino-phosphonium-chloride sind als Hydrochloride von Phosphazenen (Phosphin-imine) anzusehen, die sich daraus nach



freisetzen lassen.

Als Basen wurden dabei NH_3 ^{22, 23}, NaNH_2 ⁹⁴, MgH_2 ⁹⁵, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ⁹⁶ und Tetramethylguanidin ⁹⁷ eingesetzt.

Triphenylphosphinimin lässt sich auch nach

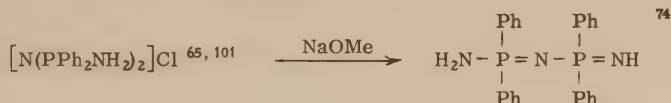


gewinnen.

Die Triorganophosphazene sind sehr hydrolyseempfindlich.⁹⁹



Sie ließen sich deshalb auch nicht mit NaOMe aus den entsprechenden Salzen freisetzen.¹⁰⁰ Andererseits gelang es leicht Amino-diphosphazene mit eben dieser Methode aus Di- und Tetraamino-diphosphornitrid-chloriden herzustellen, die als starke und vielseitige nucleophile Komponenten für die Darstellung von Phosphazenen-Heterocyclen Bedeutung erlangt haben.



R = Me, Ph

Dieses Kapitel befaßt sich mit den Versuchen aus den im 1. Kapitel beschriebenen Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salzen die zugehörigen Basen, Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene, in Freiheit zu setzen.

3.1 Versuche zur Gewinnung des Triamino-phosphazens

Dem Tetraamino-phosphonium-Ion ordnet sich als Base das $\text{P}(\text{NH}_3)_3\text{NH}$, Triamino-phosphazene, zu. Als Imidophosphorsäure-triamid wurde es als Zwischenprodukt der Ammonolyse von PCl_5 zwar formuliert, kann aber - wie in Abschnitt 1.1 besprochen - dabei nicht auftreten. Die Verbindung H_7PN_4 würde das Azaanalogon zur Phosphorsäure

H₃PO₄ darstellen. Auch aus diesem Grund kommt ihr besonderes Interesse zu. Der großen Zahl der Oxosäuren steht nur eine kleine Anzahl bisher isolierter Verbindungen gegenüber, in denen der Sauerstoff vollständig durch NH ausgetauscht ist, wie in den Beispielen



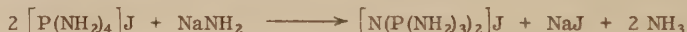
In neuester Zeit wurden Salze der Azaschwefelsäure beschrieben.¹⁰⁴

Im Verlauf unserer Versuche, aus dem Tetraamino-phosphonium-Ion das Phosphazen zu erhalten, setzten wir sein Jodid 1 : 1 mit NaNH₂ in flüssigem Ammoniak um (Versuch 57).

Anstatt nach



läuft die Reaktion aber zumindest teilweise nach



unter Kondensation.

Weitere Versuche (58-61) [P(NH₂)₄]J oder Cl zu deprotonieren führten ebenfalls nicht zum Triamino-phosphazen. Das Reaktionsprodukt mit Na in flüssigem Ammoniak konnte nicht identifiziert werden, NaOMe in MeOH führte unter NH₃-Entwicklung zur Zersetzung der Substanz, mit Ph₃P und NaN₃ trat keine Reaktion ein, und die Umsetzung mit Ag₂O in MeOH unter Zusatz von Molekularsieb führte ebenfalls zur Zersetzung.

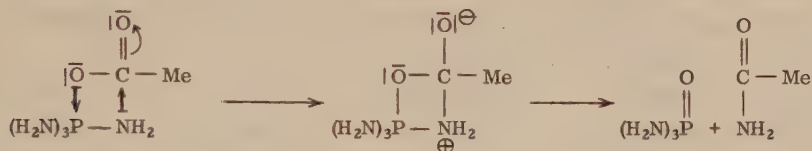
Setzt man [P(NH₂)₄]J in Methanol mit AgOAc um, so bildet sich nach



Tetraamino-phosphonium-acetat (Versuch 62). Die Verbindung ist farblos und kristallisiert in Nadeln. Bei Zimmertemperatur und nach einigen Tagen sowie beim Erwärmen auf etwa 50° entstehen Acetamid und Phosphoroxotriamid:

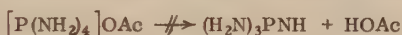


Die Reaktion ist im Sinne einer Quasi-Wittig-Reaktion so zu deuten, daß das Anion das P-Atom des Kations nucleophil angreift.



Unter C-N-Verknüpfung bildet sich ein Vierring, der in Phosphinoxid und Acetamid zerfällt.

Ein Zerfall des Acetats nach



tritt dagegen auch im Vakuum nicht ein.

3.2 Bis(dialkylamino)-amino-phosphazene

Wesentlich erfolgreicher verliefen dagegen die Versuche Bis(dialkylamino)-diamino-phosphonium-chloride zu deprotonieren. Die Salze wurden in Methanol gelöst und mit der äquivalenten Menge NaOMe umgesetzt. Dabei fiel NaCl aus.



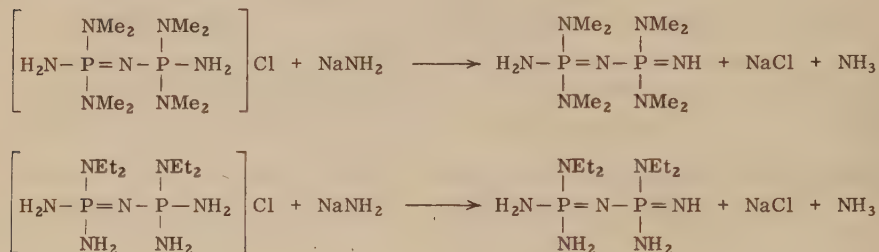
R	Versuch	Abb.
Et	65	5
n Bu	63	6

Die freien Basen ließen sich aus Petroläther umkristallisieren und fielen als farblose Nadeln an. Sie sind sehr hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Sie lösen sich selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie Diäthyläther und Benzol ($(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ ließ sich nicht alkylieren; es konnte lediglich $[\text{R}_4\text{N}]\text{J}$ isoliert werden (Versuch 64).

Ein Versuch (66), die Methode der Deprotonierung auf $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ anzuwenden, gelang nicht; es trat Zersetzung unter NH_3 -Entwicklung ein. Mit NaNH_2 in Benzolsuspension reagierte das Phosphonium-chlorid nicht.

3.3 Dialkylamino-amino-diphosphazene

Mit Natriumamid lassen sich P.P.P'.P'-Tetrakis(dimethylamino)-amino-diphosphazen und P.P'-Bis(diäthylamino)-triamino-diphosphazen aus den entsprechenden Hydrochloriden freisetzen (Versuche 67, 68; vgl. Abb. 7, 8):



Die Umsetzungen wurden jeweils in Benzolsuspension durchgeführt. Da sich lediglich die Basen in Benzol lösten, konnten sie leicht durch Abfritten des Ungelösten und Einengen der Lösung isoliert werden. Sie sind äußerst hydrolyseempfindlich; es wurde daher stets unter trockenem Stickstoff gearbeitet. Die Verbindungen zerfließen unter Verfärbung rasch an der Luft und können dann nicht mehr zurückgewonnen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt Ph₃PNH; Tetraphenyl-amino-diphosphazen und Diphenyl-triamino-diphosphazen dagegen lassen sich sogar aus Wasser umkristallisieren.

Ein analog durchgeführter Versuch (69), [N(P(NH₂)₃)₂]Cl mit NaNH₂ zu deprotonieren, gelang nicht. Mit NaOMe in MeOH zersetzte sich diese Substanz.

3.4 Kernresonanzspektren

Die ³¹P-NMR-Verschiebungen der Bis(dialkylamino)-amino-phosphazene sind gegenüber denjenigen ihrer Hydrochloride kaum verändert (Tabelle 8). Das ist zunächst verwunderlich, da die Resonanz des Triphenylphosphazens um 17.6 ppm bei höherem Feld liegt als die seines Hydrochlorids.¹⁰⁵ Andererseits ist aus der Untersuchung der Phosphinoxid-Methylierung her bekannt, daß Aminogruppen am Phosphor den damit verbundenen Abschirmungsverlust zum Teil auszugleichen vermögen.¹⁰⁶

Ph_3PO	-27.0 ppm	Ph_3PNH	-14.4 ppm
Ph_3POMe^+	-65.0 ppm	$\text{Ph}_3\text{PNH}_2^+$	-32.0 ppm
	-38.0 ppm		-17.6 ppm

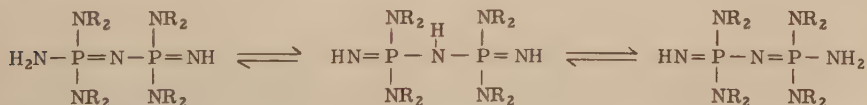
R = Et R = n Bu

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$	-23.8 ppm	$(\text{R}_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{N})\text{PNH}$	-37.3 ppm	-37.8 ppm
$(\text{Me}_3\text{N})_3\text{POMe}^+$	-38.8 ppm	$(\text{R}_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{N})\text{PNH}_2^+$	-37.5 ppm	-38.2 ppm
	-15.0 ppm		- 0.2 ppm	- 0.4 ppm

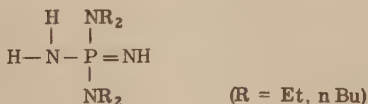
Bei den ^{31}P -NMR-Spektren der Amino-diphosphazene fällt vor allem die Verschiebung des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ -Signals zu tieferem Feld gegenüber dem seines Hydrochlorids auf. Das Spektrum, aufgenommen in Benzol, Nitrobenzol und Methylenchlorid, zeigt ein Signal bei -31.3 ppm. Dies ist umso erstaunlicher, als bei den bisherigen Ergebnissen kein nennenswerter Unterschied in den ^{31}P -NMR-Verschiebungen der freien Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene und deren Salzen festgestellt wurde (Tabelle 8). Vgl. hierzu auch ¹⁰³.

Die ^1H -NMR-Spektren der Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene weisen insofern eine Analogie auf, als die NH-Resonanzen (erwartungsgemäß) bei höherem Feld liegen als für deren Hydrochloride. Eine auffallende Ausnahme zeigt wiederum das Spektrum des $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$: die NH-Protonen sind um 4.06 ppm zu höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 9).

In Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Spektrum, das ein völlig symmetrisches Signal der Dimethylaminogruppen aufweist, wie es charakteristisch für ein $\text{A}_6\text{X X}'\text{A}_6'$ -Spektrum ist, kann eine symmetrische Struktur gefolgert werden. Andererseits kann die Symmetrie auch durch ein mobiles Tautomeriegleichgewicht vorgetäuscht werden, das in diesem Fall stark zur P-NH-P-Gruppierung verschoben ist.



Die ^{31}P -NMR-Verschiebung liegt zudem in dem Bereich wie sie auch für die Verbindungen



gefunden wurden (vgl. Tabelle 8).

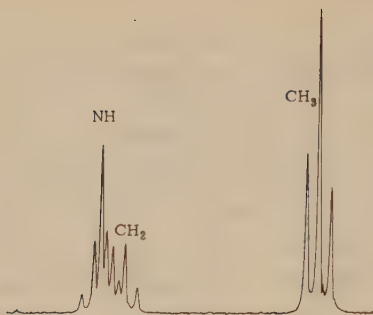


Abb. 5

^1H -NMR-Spektrum des
(Et_2N) $_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$

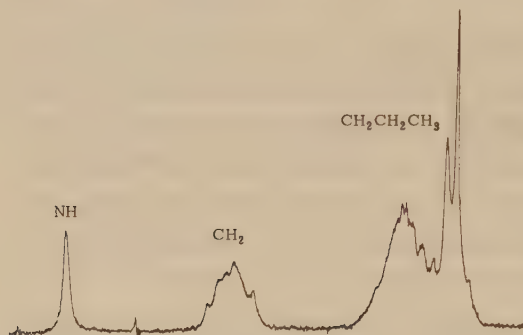


Abb. 6

^1H -NMR-Spektrum des
(nBu_2N) $_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$

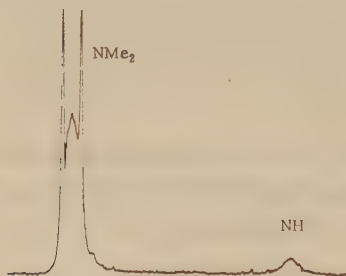


Abb. 7

^1H -NMR-Spektrum des
(Me_2N) $_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$

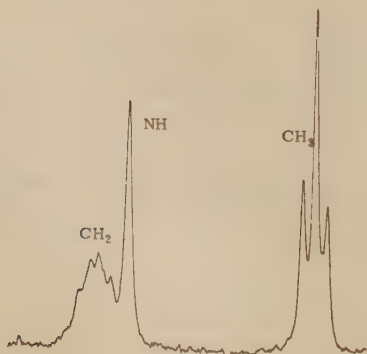


Abb. 8

^1H -NMR-Spektrum des
(Et_2N) $\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{Et}_2\text{N})\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$

Tabelle 8 Vergleich der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ und $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ und ihren Hydrochloriden (vgl. Abschnitt 1.72 Tabelle 4, Abschnitt 1.73 Tabelle 5) (vermessen in CH_2Cl_2 gegen TMS intern bzw. H_3PO_4 extern)

	H-NMR-Spektren				^{31}P -NMR-Spektren
	$\delta \cdot 10^6$	Signalform	Zuordnung	rel. Intensität	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$	-3.29	Singulett	NH, NH_2	3	-37.3
	-3.21	Doppelquartett	CH_2	8	
	-1.20	Triplett	CH_3	12	
$[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$	-5.28	Dublett	NH_2	1	-37.5
	-3.21	Doppelquartett	CH_2	2	
	-1.19	Triplett	CH_3	3	
$(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$	-4.43	Singulett	NH, NH_2	1	-37.8
	-3.05	Multiplett	αCH_2	2.6	
	-1.85 bis -0.65	Multiplett	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9	
$[(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$	-5.10	Singulett	NH_2	1	-38.2
	-3.09	Multiplett	αCH_2	2	
	-2.00 bis -0.65	Multiplett	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	7	

a) Signale sind sehr verbreitert, Kopplungskonstante können aus den Spektren nicht entnommen werden.

Tabelle 9 ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Amino-diphosphazene $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2)_2\text{PNH}$ und $(\text{Et}_2\text{N})\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{Et}_2\text{N})\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ und ihrer Hydrochloride (vermessen in CH_2Cl_2 gegen TMS intern bzw. H_3PO_4 extern)

^1H -NMR-Spektren					^{31}P -NMR-Spektren
	$\delta \cdot 10^6$	Signalform	Zuordnung	rel. Intensität	Kopplung (Hz)
$\begin{array}{c} \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{NH} \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array}$	-2.67	a)	CH_3	12.4	$J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$
	-0.62	b)	NH, NH_2	1	= 10.4
$\left[\begin{array}{c} \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array} \right] \text{Cl}$	-4.68	b)	NH_2	1	$J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$
	-2.70	a)	CH_3	6	= 11.0
$\begin{array}{c} \text{NEt}_2 \quad \text{NEt}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{NH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	-3.11 d)	Doppelquartett	CH_2	1.33	$J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$
	-2.80 c)	Singulett	NH, NH_2	1	= 11.0
	-1.05	Triplet	CH_3	2	$J_{\text{HCH}} = 7.0$
$\left[\begin{array}{c} \text{NEt}_2 \quad \text{NEt}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Cl}$	-4.18	Singulett	NH_2	2	$J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$
	-3.18	Doppelquartett	CH_2	2	= 12.4
	-1.13	Triplet	CH_3	3	$J_{\text{HCH}} = 7.1$

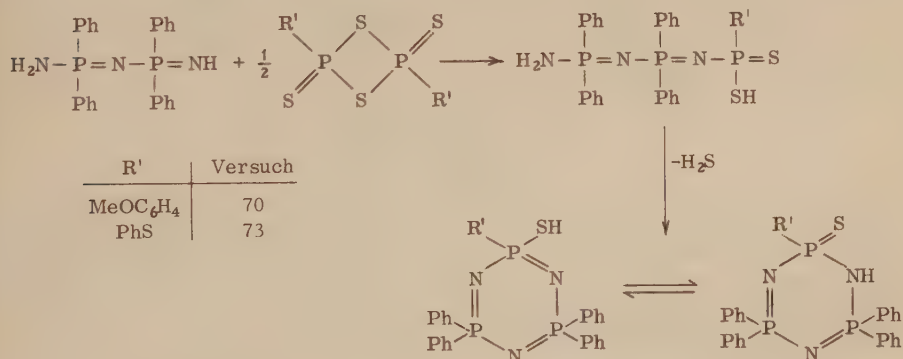
- a) Multiplett mit dominierender Dublettstruktur; b) Signal ist sehr verbreitert;
c) das Signal erscheint nur beim Vermessen einer konzentrierten Lösung
d) beim Vermessen einer verdünnten Lösung erscheint das Signal gut ausgeprägt.

4. Umsetzungen der Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene

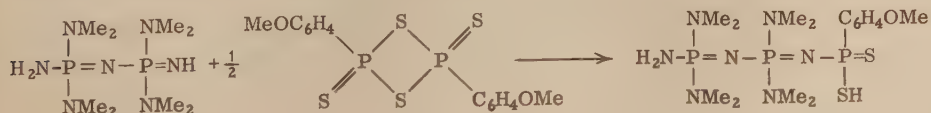
4.1 Darstellung und Reaktionen von Cyclotriphosphazadien-thionen ¹⁰⁷

4-Amino-diphosphazene $R_2P(NH_2)NR_2PNH$ haben sich bereits mehrfach zum Aufbau von Phosphazenen-Heterocyclen bewährt. ⁵⁷⁻⁵⁹ Sie bringen dazu eine bifunktionelle fünfgliedrige PN-Kette und die Nucleophilie eines Phosphinimins mit. Ihre jetzt untersuchte Umsetzung mit Dithiophosphonsäureanhydriden $(R'PS_2)_2$, deren Vierring durch Basen bekanntermaßen leicht aufgespalten wird, ¹⁰⁸ führt zu einer Synthese neuer Cyclotriphosphazenen-Derivate.

Erwärmt man eine benzolische Suspension von $Ph_2P(NH_2)NPh_2PNH$ und $(MeOC_6H_4PS_2)_2$ oder $(PhSPS_2)_2$ im Molverhältnis 2:1 zum Sieden, so entwickelt sich H_2S und der Bodenkörper löst sich langsam auf. Aus der Lösung isoliert man 2-(4-Methoxyphenyl)-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotriphosphazadien-thion(2) und 2-Phenylthio-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotriphosphazadien-thion(2). Das als Zwischenprodukt angenommene $R_2P(NH_2)NR_2PNR'P(S)SH$ wird dabei nicht isoliert ($R = Ph$, $R' = MeOC_6H_4$ bzw. PhS).

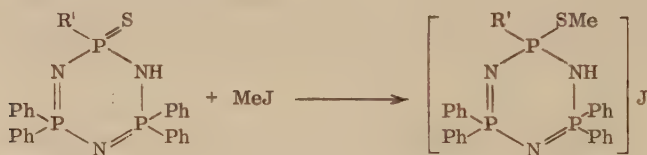


Mit $(Me_2N)_2P(NH_2)N(Me_2N)_2PNH$ (vgl. Abschnitt 3.3 und Versuch 67) tritt schon beim Zusammengeben in Benzol Reaktion unter Erwärmen und Auflösen ein (Versuch 77). Eine H_2S -Entwicklung bleibt hier aber auch beim Rückflußkochen aus und man isoliert das Additionsprodukt der beiden Komponenten.



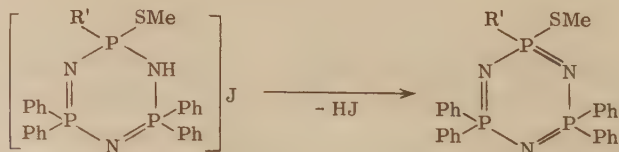
Seine Struktur wird durch drei intensitätsgleiche Signale im ^{31}P -NMR- und durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt (vgl. Tabelle 10). Es gelang nicht, die Verbindung thermisch zu einem cyclischen Produkt zu kondensieren (Versuch 77). Sicher laufen auch die Reaktionen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NPh}_2\text{PNH}$ und $(\text{R}'\text{PS}_2)_2$ über die Adduktstufe, die sich dort aber nicht ohne weiteres isolieren läßt. Das basischere $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ addiert sich zwar rascher an den elektrophilen Phosphor in $(\text{R}'\text{PS}_2)_2$, vermindert aber im gleichen Maß dessen Elektrophilie und erschwert damit die Cyclokondensation, die durch den Angriff des endständigen Aminostickstoffs auf diesen Phosphor eingeleitet werden muß.

Die Methylierung der Cyclotriphosphazadien-thione erfolgt ebenso wie in offenkettigen Thio-imidodiphosphor/Phosphazenthioi-Systemen ^{28,87} ausschließlich am Schwefel. Die Stellung der Me-Gruppe wird durch die Dublett-Aufspaltung ihres Protonensignals belegt (vgl. Tabelle 10).



R'	Versuch
MeOC_6H_4	71
PhS	74

Die Verbindungen sind als Hydrojode von Methylthio-cyclotriphosphazenen anzusehen. Als Salze relativ schwacher Basen (vgl. dazu ¹⁰⁹) verlieren sie leicht, schon durch Lösen in EtOH oder MeCN/ H_2O Jodwasserstoff.

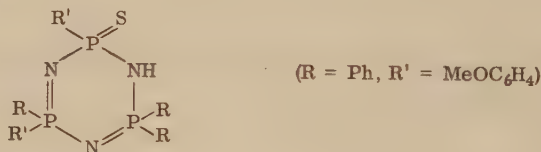


R'	Versuch
MeOC_6H_4	72
PhS	75

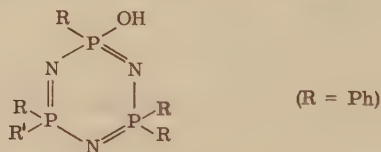
gleich groß ist, spricht dafür, daß auch hier der Ringstickstoff protoniert ist. Auch die tiefe Lage des P(S)-Signals und sein Anstieg bei der Methylierung ist nur hierfür zu verstehen; für einen Übergang $P(SH) \rightarrow P(SMe)$ wäre eine Verschiebung zu niedrigerem Feld zu erwarten. Die gefundene Erhöhung um 8 ppm beobachtet man ¹⁰⁶ auch bei der Methylierung von $(Me_2N)_2C_6H_5PS$.

Die Cyclokondensationsprodukte liegen somit ganz überwiegend, wenn auch nicht ausschließlich in der Cyclotriphosphazadien-thion-Form und nicht in der Cyclotriphosphazatrien-thiol-Form vor (die verwendete Thionformel steht dabei allgemein für die Tautomeren mit dem Proton an einem Ringstickstoff, auch dem zu P(S) paraständigen). Trotz der Fülle bekannter Cyclophosphazen-Derivate ist bislang nur eines mit einer Thiometaphosphimsäure-Gruppierung bekannt ¹²⁹. Auf dem naheliegenden Weg der Thio-lyse eines Phosphornitridchlorids sind sie nicht zugänglich. ¹¹¹

Im Gegensatz zu



wird für die entsprechende Sauerstoffverbindung



die Hydroxy- und nicht die Phosphimsäure-Form angenommen. ¹¹² Für einen solchen Wechsel könnte die unterschiedliche Basenstärke von S und O verantwortlich sein.

Wie bei der Umsetzung eines Alkylamino-amino-diphosphazens trat bei der Umsetzung eines Alkylamino-amino-phosphazens mit einem Dithiophosphonsäureanhydrid keine Kondensation ein. Man isolierte das Additionsprodukt, dessen Struktur durch ³¹P-NMR- und ¹H-NMR-Spektren belegt sind (Versuch 76).

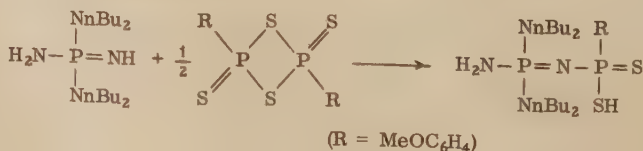


Tabelle 10 ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der dargestellten Thiophosphazene
(wo nicht anders angegeben gemessen in CH_2Cl_2 gegen TMS intern bzw. H_3PO_4 extern)

Verbindung	^1H -NMR					^{31}P -NMR		
	$\delta \cdot 10^6$	Signalform	Zuordnung	rel. Int.	Kopplung (Hz)	$\delta \cdot 10^6$	Zuordnung	rel. Int.
MeOC_6H_4 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{P} - \text{NH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	-8,07 bis -6,47	Multipllett	Ph	8		-45,8	SP	1
	-3,71	Singulett	OMe	1		-21,6	Ph_2P	2
PhS $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{P} - \text{NH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	-8,24 bis -6,68	Multipllett	Ph					
	a)					b)		
$\left[\begin{array}{c} \text{MeOC}_6\text{H}_4 \quad \text{SMe} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} - \text{P} - \text{NH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array} \right]^J$	-8,40 bis 6,71	Multipllett	Ph	8		-38,1	SP	1
	-3,73	Singulett	OMe	1				
	-2,00	Dublett	SMe	1	15,8 d)	-21,4	Ph_2P	2
$\left[\begin{array}{c} \text{PhS} \quad \text{SMe} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} - \text{P} - \text{NH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array} \right]^J$	-8,25 bis -6,93	Multipllett	Ph	8,2				
	-2,51	Dublett	SMe	1	18,0 d)	b)		
MeOC_6H_4 $\begin{array}{c} \text{SMe} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{P} = \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	-8,18 bis -6,70	Multipllett	Ph	8		-27,0	SP	1
	-3,75	Singulett	OMe	1				
	-1,86	Dublett	SMe	1	13,6 d)	-14,1	Ph_2P	2
PhS $\begin{array}{c} \text{SMe} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{P} = \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph} \quad \text{N} - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	-8,17 bis -7,08	Multipllett	Ph	?				
	-2,37	Dublett	SMe		16,6 d)	b)		
	a)							
$\text{H}_2\text{N} - \text{P}(\text{NMe}_2) = \text{N} - \text{P}(\text{NMe}_2) = \text{N} - \text{P}(\text{NMe}_2) = \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$	-9,45 bis -6,72	Multipllett	Ph	2		-76,4	SP	1
	-4,20	c)	NH_2	1				
	-3,81	Singulett	OMe	1,5		-17,9	H_2NP	1
	-2,65	Dublett	NMe	6	11,0 e)	-7,9	$\text{P}_{\text{zentral}}$	1
	-2,54	Dublett	NMe	6	10,9 e)			
$\text{H}_2\text{N} - \text{P}(\text{NnBu}_2) = \text{N} - \text{P}(\text{NnBu}_2) = \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$	-8,33 bis -6,70	Multipllett	Ph	4		-51,7	SP	
	-4,68	c)	NH_2	2				
	-3,82	Singulett	OMe	3		-22,8	H_2NP	1
	-2,97	Multipllett	αCH_2	8				
	-1,97 bis -0,58	Multipllett	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$	28				

a) in MeCN; b) wegen zu geringer Löslichkeit nicht vermessen; c) Signal ist sehr verbreitert.

d) J_{PSCH} ; e) J_{PNCH}

4.2 Darstellung und Reaktionen wasserstoffsubstituierter Cyclotriphosphazene

Nach den bisher bekannten Untersuchungen zeigen Phosphazane kein Bestreben, unter Wanderung eines Protons vom Stickstoff zum Phosphor in das isomere Phosphazen überzugehen.¹¹³

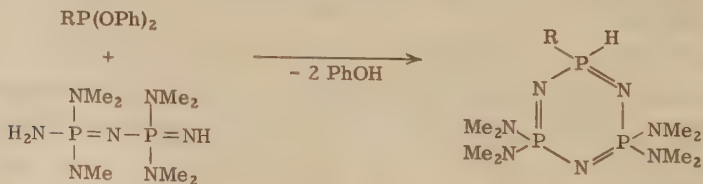


In Übereinstimmung damit konnten umgekehrt auch (P)H-Phosphazene nicht dargestellt werden.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Zu ihrer Stabilisierung bedarf es einer gezielten Beeinflussung des Systems durch X und Y.¹¹⁷ Sonderfälle dieser Tautomerie liegen in solchen Verbindungen vor, in denen die Phosphazen-Gruppierung Teil eines Cyclotriphosphazen-^{58,103} oder Triazaphosphorin-¹¹⁸ Rings werden kann.



Man erhält sie aus der Umsetzung von Tetraphenyl-amino-diphosphazen bzw. Biguaniden mit Phenylphosphoniten.

In gleicher Weise reagiert auch das in Abschnitt 3.3 beschriebene P.P.P'.P'-Tetrakis-(dimethylamino)-amino-phosphazen (vgl. Tabelle 11).



R	Versuch	Abb.
Me	78	9, 11
PhO	82	10, 14

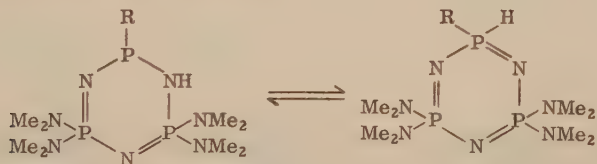
Die erhaltenen Verbindungen können im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Die Verbindung mit $R = \text{Me}$ ist hydrolysebeständig (Versuch 78). Die Phenoxyverbindung zersetzt sich an der Luft langsam unter Verfärbung. Die angegebene Struktur wird durch die Spektren belegt. In den IR-Spektren fehlt eine der NH-Valenzschwingung zuzuordnende Bande. Dagegen treten ν_{PH} -Banden bei 2291 cm^{-1} ($R = \text{Me}$) bzw. 2393 cm^{-1} ($R = \text{OPh}$) auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist jeweils zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Die chemische Verschiebung der Signale liegt in einem Bereich, wie er für einen Cyclophosphazen-Phosphor erwartet wird.

Im Falle $R = \text{Me}$ zeigt das Spektrum ein Signal bei -23.9 ppm , das keine Feinstruktur aufweist, jedoch stark verbreitert ist. Es wird dem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$ -Phosphor zugeordnet. Das Signal des HP-Phosphors bei -12.8 ppm ist zu einem Dublett mit $J_{\text{HP}} = 502 \text{ Hz}$, dieses wiederum zu einem Quartett mit $J_{\text{HCP}} = 14.6 \text{ Hz}$ aufgespalten. Eine PNP-Kopplung kann eigentümlicherweise nicht beobachtet werden. Im Falle $R = \text{OPh}$ beobachtet man für $J_{\text{HP}} = 670 \text{ Hz}$ eine größere Kopplung. J_{PNP} beträgt 30.2 Hz (vgl. Tabelle 11).

Auf das oben diskutierte Phosphazan/Phosphazen-Gleichgewicht sollte sich in den Ringsystemen der Übergang von der Tetraphenylverbindung



zur Tetrakis(dimethylamino)-Verbindung



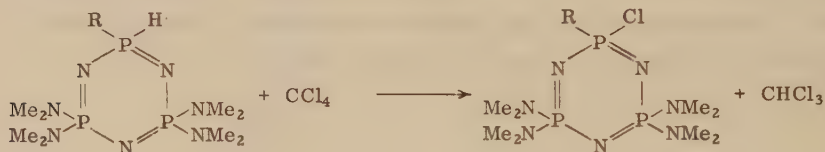
aufgrund der Erhöhung der Ringstickstoff-Basizität begünstigend auf die Phosphazan-Form auswirken. Da sie jedoch auch hier nicht gefunden wurde, wird dadurch die Annahme gestützt, daß die Ausbildung eines cyclischen Phosphazen-Bindungssystems den entscheidenden Faktor bildet (vgl. ¹¹⁹).

Obwohl spektroskopisch die NH-Form nicht nachzuweisen ist, erhält man bei der Umsetzung mit Methyljodid ihr Methylierungsprodukt (Versuch 79):

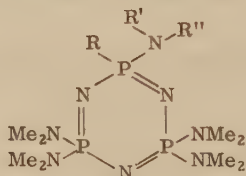


Es handelt sich dabei um das Hydrojodid eines Cyclotriphosphazens wie das Fehlen einer ν_{PH} -Bande im IR-Spektrum und die Kernresonanzspektren zeigen (Tabelle 11).

Die PH-Verbindungen setzen sich mit CCl_4 unter Abchlorieren des Wasserstoffs und in Gegenwart eines sekundären Amins weiter zum entsprechenden Pentaamino-cyclotriphosphazen (vgl. Tabelle 11) um.



HNR'R'' (Überschuß)



R	R'	R''	Versuch	Abb.
Me	Et	Et	80	12, 15
Me	Me	PhCH ₂	81	13, 16
OPh	Me	PhCH ₂	83	

Die Dimethylaminogruppen der wasserstoffs substituierten Cyclotriphosphazene und ihrer Derivate können jeweils cis- bzw. trans-ständig bezüglich der Substituenten am ungleich substituierten Phosphoratom stehen. Dadurch ergeben sich für die Protonenspektren zusätzlich Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (vgl. Abb. 11-14 und Tabelle 11).

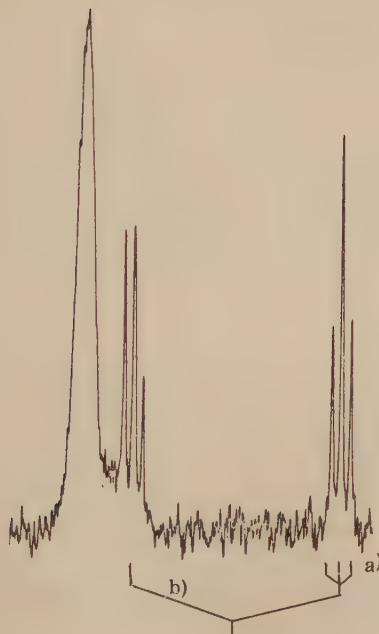
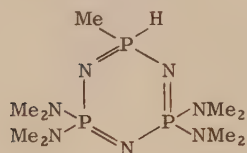


a) $J_{\text{HCP}} = 15,1 \text{ Hz}$

b) $J_{\text{HP}} = 502 \text{ Hz}$

Abb. 9

^{31}P -NMR-Spektrum von

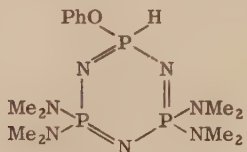


a) $J_{\text{PNP}} = 30,2 \text{ Hz}$

b) $J_{\text{HP}} = 670 \text{ Hz}$

Abb. 10

^{31}P -NMR-Spektrum von



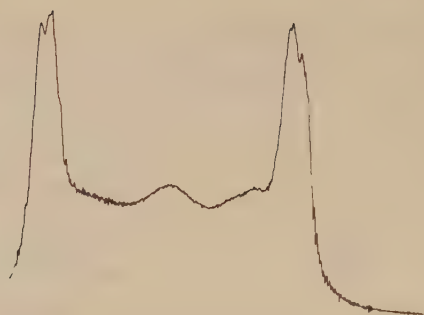


Abb. 11 ^1H -NMR-Signal der Dimethylaminoprotonen von

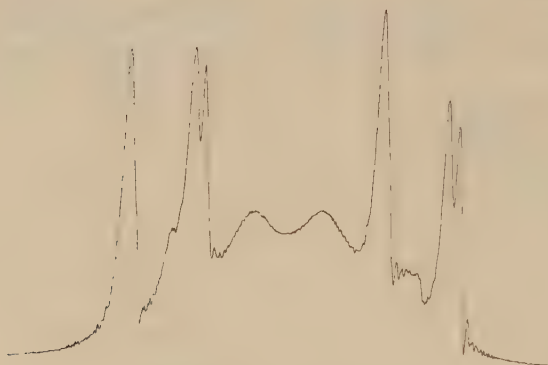
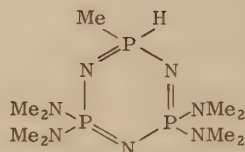


Abb. 12 ^1H -NMR-Signal der Dimethylaminoprotonen von

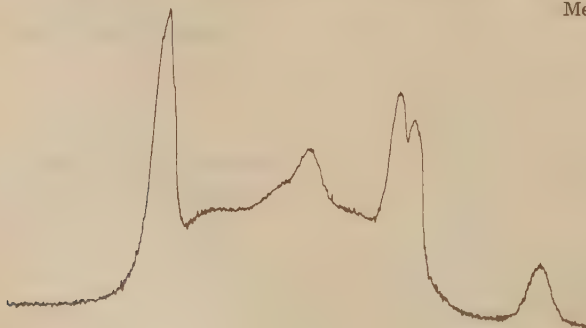
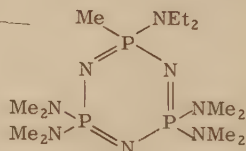
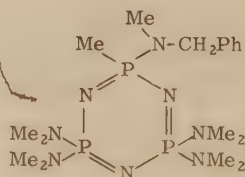


Abb. 13 ^1H -NMR-Signal der Dimethylaminoprotonen und der Methylaminoprotonen von



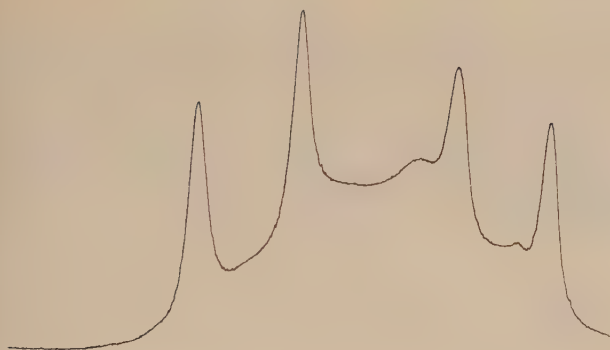


Abb. 14 ^1H -NMR-Signal der Dimethylaminoprotonen von

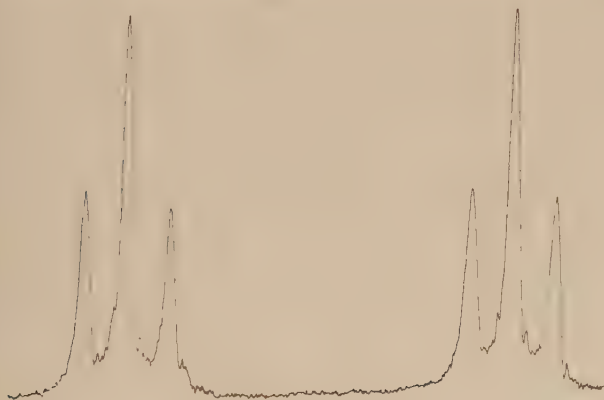
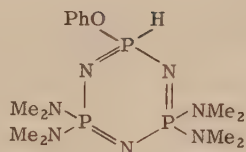


Abb. 15 ^1H -NMR-Signal der P-Methylprotonen von

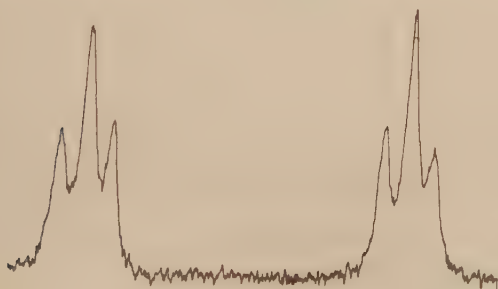
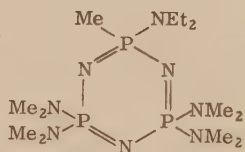


Abb. 16 ^1H -NMR-Signal der P-Methylprotonen von

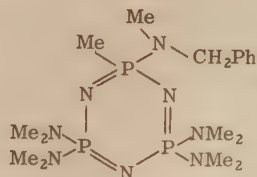


Tabelle 11 ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren der wasserstoffsabstituierten Cyclotriphosphazene und deren Derivaten
(wo nicht anders angegeben gemessen in CH₂Cl₂ gegen TMS intern bzw. H₃PO₄ extern)

Verbindung	¹ H-NMR				Kopplung (Hz)	³¹ P-NMR			
	δ · 10 ⁶	Multiplizität	Zuordnung	rel. Int.		δ · 10 ⁶	Multiplizität	Zuordnung	rel. Int.
	-7,33 -2,59 a) -1,38 -1,39	Doppel- multipl. Doppel- triplett Multipl.	PH NMe ₂ d) PMe ?	1 8 3	$J_{\text{PNPH}} = ?$ $J_{\text{PNPCH}} = 1,9$ $J_{\text{PH}} = 502$ $J_{\text{PNCH}} = 11,5 \text{ a)}$ $J_{\text{PCH}} = 15,1$	-23,9 -12,8	h) Doppel- quartett	Me ₂ NP HP	2 1
	-7,21 -7,10 -2,55 a) -2,49 a)	Multipl. Doppel- multipl. Multipl.	Ph PH NMe ₂ b) NMe ₂ b)		$J_{\text{PH}} = 670$ $J_{\text{PNP}} = 30,2$ $J_{\text{PNCH}} = 11,8 \text{ a)}$ $J_{\text{PNCH}} = 11,5 \text{ a)}$	-23,6 -11,6	h) Doppel- triplett	Me ₂ NP HP	2 1
	-4,25 -2,68 a) -2,67 a) -2,58 -1,53	Dublett Multipl. Dublett Doppel- triplett	CH ₂ NMe ₂ } NMe ₂ } d) NMe PMe	2 27 3	$J_{\text{PNCH}_2} = 7,6$ $J_{\text{PNCH}} = 10,9 \text{ a)}$ $J_{\text{PNCH}} = 11,3 \text{ a)}$ $J_{\text{PNCH}_3} = 11,0$ $J_{\text{PCH}} = 15,0$ $J_{\text{PNPCH}} = 1,2$	-24,3 -30,2	h) Multipl.	Me ₂ NP MeP	2 1
	-3,12 -2,59 a) -2,55 a) -1,89 -1,07	Doppel- quartett Multipl. Multipl. Doppel- triplett Triplett	CH ₂ NMe ₂ e) NMe ₂ f) PMe CMe		$J_{\text{HCC}} = 7,2$ $J_{\text{PNCH}} = 11,7 \text{ a)}$ $J_{\text{PNCH}} = 11,7 \text{ a)}$ $J_{\text{PNCH}_2} = 10,6$ $J_{\text{PCH}} = 17,8$ $J_{\text{PNPCH}} = 1,9$	-23,6 -43,5	h) Quartett	Me ₂ NP MeP	2 1
	-2,70 i) -1,92 i)	Multipl. Multipl.	NMe ₂ PMe	4,5 1	i) i)	-20,6 -37,9	h) h)	Me ₂ NP MeP	2 1

- a) Multipl. mit dominierender Dublettstruktur, der als Kopplungskonstante angegebene Wert J_{PNCH} ist eigentlich die Summe $J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}$;
b) cis-ständig zu H(P); c) trans-ständig zu H(P); d) cis- bzw. trans-ständig zu Me(P); e) cis-ständig zu Me(P);
f) trans-ständig zu Me(P); g) in PhNO₂; h) Signal ist verbreitert;
i) komplexes Multipl., Kopplungskonstanten sind nicht sicher zuzuordnen.

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit, namentlich Herrn Dr. H. Brecht und Herrn K. Schumann für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

Für die Hilfe bei der Herstellung von Ausgangsverbindungen danke ich Frl. C. Lubitz und Herrn U. Türk, für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren Frau Pessey, für die Ausführung der Analysen Frau L. Moser und Herrn G. Wandinger und für die Aufnahme der IR-Spektren Frau G. Hanatschek.

Dank gebührt auch Herrn Glasbläsermeister A. Ochs für die Anfertigung der Glasgeräte.

C. Experimenteller Teil

1. Analysen und Spektren

C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden an Nujol- und Hostaflon-Suspensionen mit Perkin-Elmer Infracord, IR 157 und IR 21 Spektrophotometern aufgenommen, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem Varian-HR-100-Gerät bei 40.5 MHz. Verschiebungen sind in ppm, bezogen auf 85proz. H_3PO_4 zu niedrigeren Feldstärken hin als negativ angegeben. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz vermessen. Verschiebungen sind in ppm gegen TMS zu niedrigeren Feldstärken hin als negativ angegeben.

2. Ausgangsverbindungen

$\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wurde durch Ammonolyse von SPCl_3 gewonnen. ³²

$(\text{R}_2\text{N})_a\text{PCl}_{5-a}$ ($a = 1$ oder 2) waren durch partielle Aminolyse von PCl_3 und anschließendes vorsichtiges Chlorieren zugänglich. ⁴⁵

$\text{P}(\text{OPh})_3$ wurde aus PCl_3 und PhOH gewonnen. ^{120a}

$\text{MeP}(\text{OPh})_2$ wurde aus MePCl_2 und PhOH dargestellt, ¹⁰³ vgl. auch ^{120b}.

$(\text{RPS})_2$ ($\text{R} = \text{MeOC}_6\text{H}_4$, PhS) wurden ebenfalls nach bekannter Vorschrift dargestellt, vgl. ¹²¹⁻¹²⁵.

3. Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze

3.1 Methylthio-triamino-phosphonium-Salze

Versuch 1 Methylierung von $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$

Eine Suspension von 28 g (0.25 Mol) $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ in 60 ml MeCN wurde mit 45 g (0.32 Mol) MeJ 6 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Der farblose kristalline Bodenkörper wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 63 g (99%). Schmp. $161-162^\circ$ (Zers.). Unlöslich in Methylenchlorid, Chloroform, Dioxan, Pentan und Benzol. Feuchtigkeitsempfindlich (vgl. Versuch 4).

$\text{CH}_9\text{N}_3\text{PS} \cdot \text{J}$ (253.0)	Ber.	C	4.75	H	3.58	N	16.61
	Gef.	C	5.06	H	3.64	N	16.90

Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen etwa 1 Minute nach Lösen in Wasser, zeigt

2 Signale bei -50.6 ppm und -37.7 ppm im Verhältnis von 1 : 4 (vgl. $\delta^{31}\text{P}[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J} = -50.8 \text{ ppm}^{126}$). 500 mg $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 5 Stunden auf 160–170° erhitzt. Die Substanz schmolz unter Abspaltung von MeSH. Es verblieben 440 mg dunkelbraunes Öl, das bei Hydrolyse noch MeSH entwickelte. Es konnte nicht kristallisiert oder sonst weiter gereinigt werden und wurde nicht identifiziert.

Versuch 2 Darstellung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$

0.63 g (2.5 mmol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden mit 1.48 g (2.5 mmol) BiJ_3 in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 24 Stunden gerührt. Die zunächst grauschwarze Mischung nahm im Verlauf der Umsetzung eine braune Farbtonung an. Der Bodenkörper wurde abgefrittet und mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 2.06 g (97%). Sintern ab 150° unter Abspaltung von MeSH. Löslich in Aceton.

$\text{CH}_3\text{N}_3\text{PS} \cdot \text{BiJ}_4$ (834.4)	Ber.	C	1.42	H	1.08	N	4.98
	Gef.	C	1.61	H	1.22	N	5.59

^{31}P -NMR (Aceton): -49.1 ppm.

Versuch 3 Darstellung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]_2\text{HgJ}_4$

5.35 g (11.8 mmol) HgJ_2 und 5.97 g (23.6 mmol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 10 Stunden gerührt. Der gelbe, kristalline Bodenkörper wurde abgesaugt und mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 10.9 g (90%). Ab 90° Zersetzung unter Abspaltung von MeSH. Feuchtigkeitsempfindlich.

$\text{C}_2\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{HgJ}_4$ (960.5)	Ber.	C	2.50	H	1.89	N	8.75
	Gef.	C	2.17	H	1.97	N	8.98

Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen 2 Minuten nach Lösen in Wasser, zeigt ein Signal bei -37.7 ppm.

Versuch 4 Hydrolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$

- 200 mg $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden auf -5°C abgekühlt und mit 0.5 ml vorgekühltem D_2O versetzt. Dann wurde die Reaktion durch ^1H -NMR-Spektren zeitlich verfolgt, dabei wurden stets 0°C eingehalten.
- 200 mg $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden bei 23°C mit 0.5 ml D_2O versetzt. Die Substanz löste sich sofort unter Bildung von MeSH. Es wurde versucht, mit ^1H -NMR-Spektren den Zersetzungsgrad zu bestimmen.

Meßergebnisse:

Bedingungen	Reaktionszeit (Min.)	Multiplizität	δ ^1H (ppm)	J_{PSCH} (Hz)	$[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$
0°C	5	2	↑	16.2	70.2% b)
		2		14.8	
		1		-	
	32	2	a)	16.2	41.2% b)
		2		14.8	
		1		-	
	63	2	↓	16.2	29.7% b)
		2		14.8	
		1		-	
	93	2	↓	16.2	4.4% b)
		2		14.8	
		1		-	
23°C	5	2	-2.56	16.2	1% b)
		2	-2.42 ↑	14.8	
		2	-2.34	13.3	
		1	-2.16	-	
	1440	-	c)	-	-
		-	-	-	
		2	-2.52 ↓	14.8	
		2	-2.43 ↓	13.3	
		1	-2.24	-	

a) um Temperaturkonstanz einzuhalten wurde auf TMS extern verzichtet

b) die Werte für nicht hydrolysiertes $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ ergaben sich aus den Intensitätsverhältnissen der Signale

c) gemessen gegen TMS extern.

Versuch 5 Methanolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$

620 mg (2.4 mMol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 550 mg (1.2 mMol) HgJ_2 versetzt, das sofort farblos in Lösung ging. Es schieden sich nach einigen Minuten 120 mg farblose Nadeln von $\text{Hg}(\text{SMe})_2$ aus. Ab 110° Zersetzung. Die Probe auf P verlief negativ.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{HgS}_2$ (294.8)	Ber.	C	8.16	H	2.04
	Gef.	C	8.60	H	2.55

3.2 Tetraamino-phosponium-Salze

Versuch 6 Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit flüssigem NH_3

Auf 4.2 g (16.6 mMol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden 70 ml mit KOH getrocknetes NH_3 aufkonzentriert, wobei in etwa 2 Stunden eine klare, rosafarbene Lösung entstand. Bei -50°C wurde anschließend 6 Stunden gerührt. Nach Abdampfen des NH_3 über Nacht verblieb ein nach Methylmercaptan stinkendes farbloses Pulver. Die Behandlung mit Ammoniak wurde noch zweimal wiederholt. Schließlich konnte ein Produkt erhalten werden, das nur noch schwach nach Mercaptan roch. Es wurde mit 20 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 3.65 g (99%).

$\text{H}_8\text{N}_4\text{P} \cdot \text{J}$ (221.9)	Ber.	H	3.63	N	25.24
	Gef.	H	4.07	N	24.00

Das $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurde anschließend auf einer Nutsche rasch mit wenig 40°C warmem Methanol gewaschen.

Ber.	H	3.63	N	25.24	P	13.95
Gef.	H	3.40	N	25.22	P	13.48

Versuch 7 Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit gasförmigem NH_3

In eine intensiv gerührte Suspension von 2.0 g (8 mMol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ in 30 ml CH_2Cl_2 wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur mit KOH getrocknetes NH_3 eingeleitet. Es entwickelte sich sofort MeSH . Der verbliebene farblose, kristalline Bodenkörper wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen. Ausbeute an $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ 1.71 g (98%).

$\text{H}_8\text{N}_4\text{P} \cdot \text{J}$ (221.9)	Ber.	H	3.63	N	25.24	P	13.95
	Gef.	H	3.98	N	25.70	P	13.60

Versuch 8 Ammonolyse von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ in MeCN

8.9 g $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden in 100 ml MeCN suspendiert und während 2 Tagen unter ständigem Rühren Ammoniak eingeleitet. Es verblieben 3.8 g ungelöstes Produkt, dessen Infrarot-Spektrum eine starke $\nu_{\text{P}_2\text{N}}$ -Bande bei 1200 cm^{-1} aufwies. Aus der Lösung wurden 3.3 g, im wesentlichen aus NH_4J bestehendes, farbloses Produkt isoliert. Es wurde nicht weiter untersucht.

Versuch 9 Darstellung des $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BPh}_4$

Wäßrige Lösungen des in Versuch 6 oder 7 erhaltenen $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ und von NaBPh_4 wurden vereinigt. Sofort schied sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag a bzw. b aus. Er wurde jeweils abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen.

Ein Auszug des in Versuch 6 erhaltenen Produkts mit Methanol ergab beim Vereinigen mit einer methanolischen Lösung von NaBPh_4 ebenfalls eine Fällung (c). Abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.

$\text{H}_8\text{N}_4\text{B} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (414.3)	Ber.	C	69.58	H	6.81	N	13.52
	a) Gef.	C	70.62	H	6.84	N	10.83
	b) Gef.	C	73.80	H	7.01	N	9.55
	c) Gef.	C	82.20	H	7.24	N	4.33
$\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (337.3)	Ber.	C	85.47	H	7.17	N	4.15

$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ läßt sich als Tetraphenylborat fällen, das jedoch mit NH_4BPh_4 verunreinigt ist. Versuche, jeweils eine Probe der erhaltenen Tetraphenylborate aus siedendem Methanol umzukristallisieren, gelangen nicht. Die Salze zersetzten sich unter Ammoniak-Abspaltung.

Versuch 10 Gewinnung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$

Verdünnte wäßrige Lösungen von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ und $[\text{NH}_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ergaben beim Vereinigen sofort Ausscheidung rosafarbener Kristalle. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 120° getrocknet. Ab 180° Zersetzung.

$\text{H}_8\text{N}_4\text{P} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{CrN}_6\text{S}_4$ (413.5)	Ber.	C	11.61	H	3.41	N	33.87
	Gef.	C	11.28	H	3.54	N	32.99

Versuch 11 Darstellung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]_2\text{HgJ}_4$

Zu einer Lösung von 450 mg (2.0 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ in 20 ml Wasser wurden bei Zimmertemperatur 2.2 g (4.8 mMol) HgJ_2 zugesetzt und 30 Minuten gerührt. Dann wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Lösungsmittels 320 mg festes, gelbes Produkt erhalten. Es wurde mit einigen Millilitern kaltem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet.

$\text{H}_{16}\text{N}_8\text{P}_2 \cdot \text{HgJ}_4$ (898.4)	Ber.	H	1.80	N	12.47
	Gef.	H	1.84	N	12.54

Versuch 12 Darstellung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BiJ}_4$

1.11 g (5 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden mit 2.95 g (5 mMol) BiJ_3 in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Die zunächst grauschwarze Mischung färbte sich nach 16stündigem Rühren bei Zimmertemperatur hellrot. Der erhaltene kristalline Bodenkörper wurde abgesaugt und mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute 3.96 g (97%). Ab 140° Sintern unter Zersetzung.

$\text{H}_8\text{N}_4\text{P} \cdot \text{BiJ}_4$ (811.7)	Ber.	H	0.99	N	6.90	P	3.82
	Gef.	H	1.41	N	7.22	P	2.92

Versuch 13 Hydrolyse von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$

220 mg $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden mit 3 ml siedendem Wasser versetzt. Es trat sofort starke NH_3 -Entwicklung ein, und es bildete sich eine klare Lösung. Da sich beim Erkalten keine Substanz ausschied wurde das Wasser abgezogen. Es verblieb ein teilweise kristallisierendes Öl. Auswaage 200 mg. Es wurde mit siedendem Methanol aufgenommen. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen 50 mg $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ aus. Es wurde abfiltriert und durch Vergleich von IR-Spektren und Analysen identifiziert.

$\text{H}_6\text{N}_3\text{OP}$ (95.0)	Ber.	H	6.36	N	44.21
	Gef.	H	6.20	N	43.89

Versuch 14 Thermische Zersetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$

Eine Probe des $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit etwa 1 Minute auf 205°C erhitzt. Die Substanz schmolz nicht, ihr IR-Spektrum zeigte sich unverändert. Die Substanz wird erst beim Erhitzen auf etwa 210 – 214° schwach gelb und beginnt sich unter NH_3 -Abspaltung zu zersetzen.

Versuch 15 Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit $AgCl$

1.5 g (6.76 mMol) $[P(NH_2)_4]J$ wurden in einer Reibschale nach Zusatz von 40 ml Methanol mit 1.0 g (6.99 mMol) $AgCl$ kurz verrieben. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 20–25°C abgezogen. Es schieden sich farblose Kristalle aus. Ausbeute 700 mg (79%). Über 200°C Zersetzung.

$H_8N_4P \cdot J$ (130.5)	Ber.	H	6.18	N	42.93	Cl	27.16
	Gef.	H	6.59	N	41.88	Cl	27.04

Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen sofort nach Lösen in Wasser, zeigt ein Signal bei -28.4 ppm.

Aus einem analogen Ansatz von 22.2 g (0.1 Mol) $[P(NH_2)_4]J$ wurden 7.2 g (55%) $[P(NH_2)_4]Cl$ erhalten. Den Auszug mit 300 ml Methanol ließ man dabei in 500 ml Äther eintropfen. Das Phosphonium-chlorid schied sich feinkristallin aus.

Gef.	H	6.42	N	42.19	Cl	26.80
------	---	------	---	-------	----	-------

Versuch 16 Ammonolyse von PCl_5

In 200 ml flüssigem Ammoniak von -70°C wurden unter Rühren portionsweise 33.0 g (158.4 mMol) PCl_5 eingetragen, das dabei jeweils heftig abreagierte. Es bildete sich eine fast klare Lösung. Unter ständigem Rühren ließ man das NH_3 abdampfen. Es verblieben 53.5 g farbloses, nicht hygroskopisches Pulver. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen sofort nach Lösen in H_2O , zeigt ein einziges Signal bei -28.4 ppm.

5.85 g des Ammonolyseprodukts wurden in einer Sublimationsapparatur bei 0.005 Torr auf 150–155°C erhitzt. Während 10 Stunden sublimierten 2.3 g, während 30 Stunden 3.6 g NH_4Cl ab. Der Rückstand wog 2.09 g. Auszüge mit 20 ml, 80 ml und 50 ml Methanol und Fällung mit Äther erbrachten Ausbeuten an $[P(NH_2)_4]Cl$ von 650 mg, 350 mg und 20 mg (insgesamt 46%).

$H_8N_4P \cdot Cl$ (130.5)	Ber.	H	6.18	N	42.93	P	23.73	Cl	27.16
	Gef.	H	6.04	N	42.61	P	24.17	Cl	27.42

Der Rückstand der Auszüge löste sich in Wasser schlecht. Es konnte kein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Versuch 17 Umsetzung des Ammonolyseproduktes von PCl_5 mit Et_2NH

10.2 g des in Versuch 16 erhaltenen Ammonolyseprodukts wurden fein zerrieben, in 150 ml CHCl_3 suspendiert und mit 50 ml Et_2NH fünf Stunden am Rückfluß gekocht. Der Rückstand wurde heiß abgefrittet, mit Chloroform gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.39 g (45%). Schmp. 172-174°.

$\text{H}_{12}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{Cl}$ (207.6)	Ber.	H	5.83	N	47.24	Cl	17.08
	Gef.	H	5.72	N	46.82	Cl	16.99

Tetraamino-phosphonium-chlorid läßt sich mit Et_2NH zu Hexaamino-diphosphornitrid-chlorid kondensieren (vgl. Versuch 45).

3.3 Phenyl-benzyl-amino-phosphonium-Salze

Versuch 18 Alkylierung von Ph_2PCl (vgl. ^{39,40})

22 g (0.1 Mol) Ph_2PCl und 17 g (0.1 Mol) PhCH_2Br wurden 6 Stunden im Bombenrohr auf 200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Bombenrohr geöffnet und die erhaltenen schwach gelben Kristalle abgefrittet und mit Äther gewaschen. Ausbeute 32.4 g (83%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrClP}$ (391.6)	Ber.	C	58.28	H	4.38
	Gef.	C	58.14	H	4.31

Versuch 19 Ammonolyse von $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PClBr}$

25.0 g (63.8 mMol) $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PClBr}$ wurden in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert und durch Einleiten eines trockenen Ammoniakstromes im Verlauf von 2 Stunden unter Rühren umgesetzt. Dann wurde vom Ungelösten abgefrittet und das erhaltene Filtrat auf etwa 30 ml eingengt. Auf Zusatz von Äther schieden sich sofort farblose Kristalle aus. Ausbeute 23.6 g (99%). Schmp. 181-182° aus Methanol. Löslich in Acetonitril, Wasser, Alkohol und Aceton. Unlöslich in Benzol.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NP} \cdot \text{Br}$ (372.2)	Ber.	C	61.30	H	5.14	N	3.76
	Gef.	C	61.15	H	5.10	N	3.48

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NP} \cdot \text{Cl}$ (327.7)	Ber.	C	69.62	H	5.84	N	4.27
---	------	---	-------	---	------	---	------

Die Ammonolyse führte quantitativ zu $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{Br}$

¹H-NMR (MeCN): Dublett -4.46 ppm, $J_{\text{PCH}} = 15.0 \text{ Hz}(\text{CH}_2)$.

³¹P-NMR (MeCN): -38.1 ppm.

Versuch 20 Darstellung von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{BPh}_4$

Zwei konzentrierte Lösungen von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{Br}$ und NaBPh_4 in Methanol wurden vereinigt; sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Schmp. $174\text{--}176^\circ$ aus MeOH. Löslich in Aceton, nicht dagegen in Wasser.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NP} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (611.6)	Ber.	C	84.45	H	6.43	N	2.29
	Gef.	C	81.59	H	6.32	N	2.26

^1H -NMR (Aceton): Dublett -4.22 ppm, $J_{\text{PCH}} = 14.8$ Hz (CH_2).

^{31}P -NMR (Aceton): -37.7 ppm.

Versuch 21 Darstellung von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{SbCl}_6$

Eine konzentrierte Lösung von $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{Br}$ in Wasser wurde mit HCl schwach angesäuert und mit weniger als der äquivalenten Menge Hexachloroantimonsäure versetzt. Sofort schieden sich gelbliche Kristalle aus. Diese wurden abgenutscht und mit wenig wäßrigem Methanol gewaschen. Schmp. 181° . Löslich in Acetonitril, Methanol, Wasser.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NP} \cdot \text{SbCl}_6$ (626.8)	Ber.	C	36.40	H	3.06	N	2.23
	Gef.	C	35.68	H	3.06	N	2.24

^1H -NMR (MeCN): Dublett -4.23 ppm, $J_{\text{PCH}} = 14.1$ Hz (CH_2).

^{31}P -NMR (MeCN): -37.9 ppm.

Versuch 22 Alkylierung von PhPCl_2 und PCl_3

- 0.40 g (2.2 mmol) PhPCl_2 wurden mit 0.38 g (2.2 mmol) PhCH_2Br in einem verschmolzenen Glasröhrchen 10 Stunden auf 150° erhitzt. Es bildete sich eine dunkle Lösung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -144.1 ppm.
- 0.70 g (5.09 mmol) PCl_3 wurden mit 0.85 g (4.97 mmol) PhCH_2Br ebenfalls 10 Stunden auf 150° erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei -201.1 ppm und -206.4 ppm mit einem geschätzten Intensitätsverhältnis von 3 : 1.

Es trat keine Alkylierung ein (vgl. u.a. ¹²⁷: $\delta^{31}\text{P}(\text{PCl}_3) = -220$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{PhPCl}_2) = -161.6$ ppm).

Versuch 23 Ammonolyse von PCl_3

14,4 g (104,8 mMol) PCl_3 wurden in 100 ml CHCl_3 gelöst, auf -50° abgekühlt und langsam unter ständigem Rühren zu einer konzentrierten Lösung von Ammoniak in 500 ml CHCl_3 von -78° zugetropft. Nach dem Auftauen auf etwa 0° wurde unter Feuchtigkeitsausschluß das farblose Reaktionsprodukt abgefrittet. Auswaage 24,5 g. Es ist von äußerst stechendem Geruch und zerfließt an der Luft unter Entwicklung von Phosphin.

- a) Ohne vorher das beigemengte NH_4Cl abzutrennen wurde jeweils eine Probesuspension in MeCN mit MeJ bzw. PhCH_2Br versetzt und bei 0° gehalten. Eine Alkylierung am Phosphor des in der Literatur postulierten $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ trat jedoch auch nach tagelangem Stehen nicht ein. Das in D_2O aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt kein Dublett.
- b) Eine weitere Probe wurde in CHCl_3 -Suspension mit Et_2NH 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Es konnte dabei keine PH_3 -Entwicklung festgestellt werden. Es wurde heiß abgefrittet und der gelbliche Rückstand am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Substanz ist unter Stickstoff bei Zimmertemperatur haltbar. An der Luft zerfließt sie rasch unter Phosphinentwicklung. Sie ließ sich nicht alkylieren und wurde sonst nicht weiter untersucht.

3.4 Bis(dialkylamino)-diamino-phosphonium-Salze

Versuch 24 Ammonolyse von $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{PCl}_3$

51,7 g (131,3 mMol) $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{PCl}_3$ wurden in 750 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -50°C unter Rühren ammonolysiert. Von den ausgefallenen 13,2 g NH_4Cl , das sind 1,88 Mol je Mol Phosphoran, wurde abfiltriert. Das auf ein Drittel eingeeengte und mit Äther versetzte Filtrat lieferte weiche, farblose Kristalle von über 1 cm Länge. Ausbeute 40,6 g (87 %). Schmp. 193° nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther.

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P} \cdot \text{Cl}$ (355,0)	Ber.	C	54,14	H	11,36	N	15,79
	Gef.	C	54,45	H	11,18	N	15,11

Versuch 25 Darstellung von $[(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{BPh}_4$

Es schied sich aus den zusammengegebenen konzentrierten, methanolischen Lösungen des vorstehenden Chlorids und von NaBPh_4 auf Zusatz von wenig Wasser feinkristallin

ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser wurden farblose Blättchen vom Schmp. 109–111° erhalten.

$C_{16}H_{40}N_4P \cdot C_{24}H_{20}B$ (638,7)	Ber.	C	75,22	H	9,47	N	8,77
	Gef.	C	75,51	H	9,51	N	8,50

Versuch 26 Ammonolyse von $(Et_2N)_2PCl_3$

Die aus der bei -50° in CH_2Cl_2 durchgeführten Umsetzung von 194,8 g (0,69 Mol) $(Et_2N)_2PCl_3$ mit NH_3 erhaltene eingeeengte Reaktionslösung wurde bis zur Trübung mit Äther versetzt und schied dann langsam Bis(diäthylamino)-diamino-phosphoniumchlorid kristallin ab. Ausbeute 135,2 g (80 %). Schmp. 86–87°.

$C_8H_{24}N_4P \cdot Cl$ (242,7)	Ber.	C	39,58	H	9,97	N	23,08
	Gef.	C	39,69	H	10,01	N	23,13

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $-37,5$ ppm.

Die Mutterlauge enthielt eine weitere Menge dieser Verbindung, $\delta^{31}P$: $-37,8$ ppm, die sich aus MeOH/ H_2O als Tetraphenylborat fällen ließ, $\delta^{31}P$ (MeCN): $-35,2$ ppm. Daneben enthielt sie aber auch in etwa der halben molaren Menge das kondensierte Ammonolyseprodukt, Tetrakis(diäthylamino)-diamino-diphosphornitrid-chlorid, $\delta^{31}P$: $-18,1$ ppm.

Versuch 27 Darstellung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]BPh_4$

Konzentrierte methanolische Lösungen von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ und $NaBPh_4$ gaben eine kristalline Fällung. Schmp. 224–225° nach Umkristallisieren aus MeOH.

$C_8H_{24}N_4P \cdot C_{24}H_{20}B$ (526,5)	Ber.	C	73,00	H	8,42	N	10,64
	Gef.	C	73,13	H	8,53	N	10,42

Versuch 28 Thermische Zersetzung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$

6,05 g (24,9 mMol) obigen Chlorids wurden in einer Sublimationsapparatur bei 0,2 Torr langsam erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von etwa 100° begann die Substanz zu schmelzen und zu schäumen, bei 120° bildeten sich Spuren eines Sublimats. Die Thermolyse wurde noch 6 Stunden bei 160° und 4 Stunden bei 180° fortgesetzt; dabei sublimierten 1,75 g $[Et_2NH_2]Cl$ ab, das sind 0,64 Mol pro Mol obigen Phosphonium-chlorids.

Schmp. 231–232°. Identifiziert durch Vergleich von IR-Spektren. Der nach dem Erkalten glasige Rückstand war unlöslich in CH_2Cl_2 , MeCN, C_6H_6 , DMSO, $PhNO_2$, MeOH, H_2O und

Aceton.

3.5 Tetrakis(dialkylamino)-diamino-diphosphornitrid-Salze

Versuch 29 Ammonolyse von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}_3$

Die Ammonolyse von 73.5 g (0.31 Mol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}_3$ in 500 ml CH_2Cl_2 bei 20° lieferte 42.5 g NH_4Cl , das sind 2.44 Mol je Mol. Es wurde abfiltriert und das erhaltene klare Filtrat stark eingengt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte zwei Signale bei -39.5 ppm und bei -19.4 ppm im Intensitätsverhältnis von etwa 1 : 10.

Nach längerem Stehen schieden sich 3.6 g (6 %) farblose Kristalle aus. Sie konnten aus MeCN oder CHCl_3 umkristallisiert werden und fielen dabei in langen, hygroskopischen Nadeln vom Schmp. $183\text{--}185^\circ$ (Zers.) an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{P} \cdot \text{Cl}$ (186.6)	Ber.	C	25.74	H	8.64	N	30.02
	Gef.	C	25.87	H	8.68	N	29.88

^{31}P -NMR (H_2O): -39.5 ppm.

Es bildete sich in geringem Anteil $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$

Die verbleibende Reaktionslösung wurde bis zur bleibenden Trübung mit Äther versetzt. Über Nacht kristallisierten 33.2 g (64 %) farbloser Nadeln aus. Schmp. $126\text{--}128^\circ$, löslich in MeOH und H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{26}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{Cl}$ (319.8)	Ber.	C	30.05	H	8.83	N	30.66	Cl	22.17
	Gef.	C	29.96	H	8.81	N	30.42	Cl	22.06

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): -19.7 ppm.

Die Mutterlauge enthielt noch eine weitere Menge dieser Substanz, $\delta^{31}\text{P}$: -20.3 ppm, daneben ein nicht identifiziertes Produkt, $\delta^{31}\text{P}$: -23.1 ppm.

Es bildete sich im wesentlichen $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NMe}_2)_2)_2]\text{Cl}$.

Versuch 30 Gewinnung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NMe}_2)_2)_2]\text{BPh}_4$

Beim Vereinigen zweier konzentrierter Lösungen von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NMe}_2)_2)_2]\text{Cl}$ und NaBPh_4 in Methanol fiel P.P.P'.P'-Tetrakis(dimethylamino)-diamino-diphosphornitrid-tetra-phenylborat in kristalliner Form aus Schmp. $180\text{--}185^\circ$ nach Umkristallisieren aus Methanol.

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (603.6)	Ber.	C	63.68	H	8.01	N	16.24
	Gef.	C	63.52	H	7.94	N	16.08

Versuch 31 Gewinnung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{BPh}_4$

Es wurde aus einer methanolischen Lösung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ durch Fällern mit NaBPh_4 erhalten. Schmp. $222-224^\circ$ (Zers.) nach Umkristallisieren aus MeOH , löslich in MeCN .

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{P} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (480.5)	Ber.	C	71.49	H	7.71	N	11.91
	Gef.	C	71.80	H	7.92	N	11.92

Versuch 32 Ammonolyse von $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{PCl}_3$

14.1 g $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{PCl}_3$ wurden bei -50° in 150 ml CH_2Cl_2 ammonolysiert. Aus der eingengten und mit Äther versetzten Reaktionslösung wurden Kristalle von P.P.P'.P'-Tetramorpholino-diamino-diphosphornitrid-chlorid vom Schmp. 229° erhalten. Ausbeute 4.6 g (41%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{Cl}$ (487.9)	Ber.	C	39.38	H	7.43	N	20.09
	Gef.	C	39.10	H	7.56	N	19.71

Versuch 33 Darstellung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2]\text{BPh}_4$

Durch Zusammengeben konzentrierter Lösungen obigen Chlorids und von NaBPh_4 in Äthanol und Umkristallisieren des Niederschlags aus Äthanol bildeten sich farblose Nadeln vom Schmp. $204-206^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (771.7)	Ber.	C	62.25	H	7.31	N	12.70
	Gef.	C	61.28	H	7.39	N	12.77

Versuch 34 Darstellung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2]\text{ClJ}_4$

Aus einer konzentrierten, mit überschüssigem Jod versetzten methanolischen Lösung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2)_2]\text{Cl}$ schieden sich über Nacht dunkelrote, metallisch grün-glänzende Kristalle vom Schmp. 155° ab. Sie enthalten 4 Äquivalente Jod je Mol des Diphosphornitrid-chlorids.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_2 \cdot \text{ClJ}_4$ (995.5)	Ber.	C	19.30	H	3.65	N	9.85
	Gef.	C	18.95	H	4.03	N	10.25

Versuch 35 Darstellung von $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$

Beim Vereinigen konzentrierter wäßriger Lösungen von $[N(P(NH_2)(NC_4H_8O)_2)_2]Cl$ und von Reineckesalz schieden sich rötliche Kristalle aus. Schmp.: teilweises Schmelzen ab 150° , dabei Zersetzung.

$C_{16}H_{36}N_7O_4P_2 \cdot C_4H_6CrN_6S_4$ (770.9)	Ber.	C	31.16	H	5.49	N	23.62
	Gef.	C	30.98	H	5.32	N	23.11

3.6 Bis(dialkylamino)-tetraamino-diphosphornitrid-Salze

Versuch 36 Ammonolyse von nBu_2NPCl_4

63.0 g nBu_2NPCl_4 wurden in 750 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -50° mit NH_3 umgesetzt. Das nach dem Abfristen des ausgefallenen NH_4Cl erhaltene Filtrat wurde eingengt. Das Ammonolyseprodukt erstarrte dabei zu einem halbfesten Schaum. In wenig Petroläther gelöst, kristallisierte es praktisch vollständig. Schmp. $91-94^\circ$. Ausbeute 42.0 g (93%). Löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, MeOH, Benzol, Äther, Pentan. Unlöslich in H_2O .

$C_{16}H_{44}N_7P_2 \cdot Cl$ (432.0)	Ber.	C	44.49	H	10.27	N	22.70
	Gef.	C	44.55	H	10.35	N	22.12

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): -18.2 ppm

Auch die verbliebene Mutterlauge enthielt noch $P.P'$ -Bis(di-n-butylamino)-tetraamino-diphosphornitrid-chlorid, $\delta^{31}P(CH_2Cl_2)$: -17.8 ppm.

Versuch 37 Darstellung von $[N(P(NH_2)_2NnBu_2)_2]BPh_4$

Konzentrierte methanolische Lösungen des in Versuch 36 erhaltenen Chlorids und von $NaBPh_4$ wurden zusammengegeben. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser schieden sich farblose Nadeln aus, die aus MeOH/ H_2O umkristallisiert wurden. Schmp. 106° .

$C_{16}H_{44}N_7P_2 \cdot C_{24}H_{20}B$ (715.8)	Ber.	C	67.12	H	9.01	N	13.70
	Gef.	C	67.41	H	9.18	N	13.66

Versuch 38 Ammonolyse von Et_2NPCl_4

105.6 g (0.43 Mol) Et_2NPCl_4 wurden in 1 Ltr. CH_2Cl_2 suspendiert und bei -50° unter ständigem Rühren mit NH_3 umgesetzt. Dabei fielen 87.2 g NH_4Cl an, das sind 3.77 Mol

je Mol Phosphoran. Durch Aufnehmen des öligen Reaktionsproduktes in wenig CH_2Cl_2 und Zusatz von Äther konnte es teilweise zur Kristallisation gebracht werden. Innerhalb von drei Tagen schieden sich zentimeterlange Nadeln ab. Schmp. 105° , löslich in CHCl_3 , MeOH , H_2O . Ausbeute 15.9 g.

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{Cl}$ (319.8)	Ber.	C	30.05	H	8.83	N	30.66
	Gef.	C	29.98	H	8.81	N	30.63

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): -16.9 ppm.

Der nicht kristallisierende Teil bestand ebenfalls aus P,P'-Bis(diäthylamino)-tetra-amino-diphosphornitrid-chlorid: $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_2): -16.8 ppm.

Versuch 39 Darstellung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{NEt}_2)_2]\text{BPh}_4$

0.55 g des vorstehend erhaltenen Chlorids und 0.70 g NaBPh_4 , in je 2 ml Methanol gelöst, wurden umgesetzt. Es fielen 1.00 g (96%) des Tetraphenylborats aus. Schmp. 186° nach Umkristallisieren aus Methanol.

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (603.6)	Ber.	C	63.68	H	8.02	N	16.25
	Gef.	C	63.61	H	8.00	N	16.21

Versuch 40 Ammonolyse von Me_2NPCL_4 bei 20°

Die Ammonolyse von 14.6 g Me_2NPCL_4 in 100 ml CH_2Cl_2 bei 20° ergab nach dem Abfritten des ausgefallenen NH_4Cl und Einengen des Filtrats ein öliges Produkt, das sich in Wasser nicht vollständig löste. Löslich in CH_2Cl_2 . Keine Kristallisation bei Zusatz von Äther.

Das erhaltene ölige Produkt wurde 10 Minuten mit 40 ml Wasser gerührt, wobei sich 1.7 g (20%) P,P',P''-Tris(dimethylamino)-trichlor-cyclotriphosphazen kristallin abschieden. Schmp. 100 - 102° nach Chromatographieren an Al_2O_3 in CH_2Cl_2 und Umkristallisieren aus Petroläther; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{P}_3$ (373.5)	Ber.	C	19.29	H	4.86	N	22.50
	Gef.	C	20.35	H	4.97	N	22.34

Mol.-Gew. (osmometr. in CHCl_3): 370.

^{31}P -NMR (C_6H_6): -27.7 ppm (cis: -27.6 ppm, trans: -26.1 ppm ⁶⁹)

^1H -NMR (CH_2Cl_2): Multiplett -2.72 ppm, $J = 17.7$ Hz;

Dublett -2.69 ppm; $J = 17.6$ Hz (trans: -2.72 ppm
17.2/17.5/17.6 Hz; -2.69 ppm, 17.3/17.6 Hz ^{68,69}).

Multiplett -2.68 ppm, $J = 17.7$ Hz (cis: -2.68/-2.67 ppm,
17.2/17.7 Hz ^{68,69}).

Es liegt ein Isomerengemisch vor, in dem die trans-Form überwiegt. Der Schmelzpunkt ist gegenüber dem bei der Reinisomeren (cis 152⁰, trans 105⁰ ^{68,69}) erniedrigt.

Versuch 41 Ammonolyse von Me_2NPCl_4 bei -50⁰

21.5 g (0.1 Mol), Me_2NPCl_4 wurden in 100 ml CH_2Cl_2 suspendiert, auf -50⁰ gekühlt und unter ständigem Rühren durch Einleiten von NH_3 umgesetzt. Es fielen 18.9 g NH_4Cl an, das sind 3.54 Mole je Mol Phosphoran. Das nach dem Abfiltrieren des NH_4Cl erhaltene klare Filtrat wurde eingeeengt. Es verblieben 12.9 g eines farblosen Öls, das auch auf Zusatz von Äther nicht kristallisierte. Löslich in MeCN, MeOH und H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_7\text{P}_2$ (263.7)	Ber.	C	18.22	H	7.65	N	37.19
	Gef.	C	17.61	H	8.02	N	34.15

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2) zeigte ein einziges Signal bei -19.4 ppm. Die Ammonolyse lieferte $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{NMe}_2)_2]\text{Cl}$.

Versuch 42 Gewinnung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_2\text{NMe}_2)_2]\text{BPh}_4$

Aus zwei konzentrierten methanolischen Lösungen des in Versuch 41 erhaltenen Öls und von NaBPh_4 wurden beim Vereinigen und Zusatz von H_2O farblose Kristalle erhalten. Schmp. 180-184⁰ (Zers.) aus $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$.

$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (547.5)	Ber.	C	61.43	H	7.37	N	17.91
	Gef.	C	67.14	H	7.67	N	14.09

4. Umsetzungen der Amino-phosphonium- und Amino-diphosphornitrid-Salze

4.1 Umsetzung mit Aminen

Versuch 43 Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit Et_2NH

2,53 g (0,01 Mol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden mit 0,73 g (0,01 Mol) Et_2NH in 20 ml CHCl_3 versetzt. Es trat sofort Reaktion ein unter Erwärmung und Entwicklung von MeSH. Nach 48stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert und mit 10 ml CHCl_3 gewaschen. Aus dem Filtrat schieden sich auf Zusatz von 30 ml Äther 0,8 g (0,004 Mol) $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{J}$ aus, das durch seinen Schmelzpunkt 164° und durch Vergleich von IR-Spektren identifiziert wurde. Das in CHCl_3 ungelöste Produkt wurde mit Äther gewaschen. Auswaage 1,3 g. Es roch nach Methylmercaptan, war klebrig und nur teilweise kristallin. Es löste sich in Wasser unter Entwicklung von MeSH. Das in H_2O aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte mehrere Signale; ein geeigneteres Lösungsmittel wurde nicht gefunden. Versuche, eine einheitliche Substanz zu isolieren, gelangen nicht.

Versuch 44 Umsetzung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ mit PhNH_2

3,7 g (14,6 mmol) $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ wurden mit 15 ml frisch destilliertem Anilin versetzt. Die Substanz löste sich vollständig. Nach zweitägigem Erhitzen auf $70\text{--}80^\circ$ bildete sich eine klare Lösung. Das Anilin wurde am Hochvakuum bei 80° abdestilliert. Es verblieben 4,84 g teilweise kristallisiertes braunes Reaktionsprodukt. Auf Zusatz von 20 ml MeCN schieden sich binnen 12 Stunden 1,0 g (4,5 mmol) $[\text{PhNH}_3]\text{J}$ kristallin aus.

Die braune Lösung wurde tropfenweise mit Äther versetzt. Es fielen 350 mg (1,16 mmol) Methylthio-pentaamino-diphosphornitrid-jodid als farblose Nadeln aus. Löslich in H_2O und MeOH unter MeSH-Entwicklung. Schmp.: ab 170° Zersetzung.

$\text{CH}_3\text{N}_6\text{P}_2\text{S} \cdot \text{J}$ (330,1)	Ber.	C	3,64	H	3,97	N	25,46
	Gef.	C	4,42	H	4,36	N	25,18

Das ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen 5 Minuten nach Lösen in D_2O , weist ein Dublett bei $-2,30$ ppm gegen TMS extern und einer Kopplung $J_{\text{PSCH}} = 15,9$ Hz auf. Kein Signal im Bereich der Phenyl-Protonen. Ein unter gleichen Bedingungen aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Signal bei $-14,5$ ppm und ein Signal bei $0,0$ ppm auf.

Es trat Kondensation ein unter Bildung von $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_2\text{N P}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$

Versuch 45 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ mit Et_2NH

261 mg (2.0 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ wurden in 10 ml CHCl_3 und einem Überschuß Et_2NH 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß abfiltriert. Es verblieben 180 mg (86 %) Hexaamino-diphosphornitrid-chlorid, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei $173\text{--}175^\circ$ schmolz (Lit. ¹⁷ $174\text{--}176^\circ$); vgl. Versuch 17.

$\text{H}_{12}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{Cl}$ (207.6)	Ber.	H	5.83	N	47.24	Cl	17.08
	Gef.	H	5.72	N	47.01	Cl	16.79

^{31}P -NMR (H_2O): -15.5 ppm (Lit. ¹⁷ -15.6 ppm (MeOH , NH_3)).

Versuch 46 Darstellung von $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{BPh}_4$

Auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von NaBPh_4 in Wasser zu einer Lösung von 300 mg $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{J}$ (vgl. Versuch 57) in 2 ml Wasser fielen 320 mg (65 %) farblose Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei $197\text{--}199^\circ$ unter Zersetzung schmolzen.

$\text{H}_{12}\text{N}_7\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (491.4)	Ber.	C	58.66	H	6.56	N	19.96
	Gef.	C	58.22	H	6.24	N	19.78

Versuch 47 Umsetzung von $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ mit Et_2NH

2.2 g (9.06 mMol) $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ wurden in 15 ml CHCl_3 gelöst und mit 4 ml Et_2NH versetzt; dabei erwärmte sich die Lösung stark. Nach 18 Stunden Rückflußkochen bildete sich eine rötliche Lösung. Sie wurde einrotiert und das erhaltene dunkelbraune Öl am Hochvakuum von den letzten Spuren Lösungsmittel befreit, wobei es völlig kristallisierte. Auswaage 2.3 g. Das in CH_2Cl_2 aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei -37.4 ppm (vgl. Versuch 26).

Es trat keine Kondensation ein. Der Schmelzpunkt war unverändert.

Versuch 48 Umsetzung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ mit Et_2NH

Die Umsetzung wurde wie in Versuch 47 durchgeführt; nach dem Einrotieren war eine Gewichtszunahme zu verzeichnen.

Ansatz: 3.6 g (19.3 mMol) $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$, 50 ml CHCl_3 , 20 ml Et_2NH
Auswaage 4.2 g (berechnet 4.1 g)

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): -19.7 ppm (vgl. Versuch 29)

Es trat Kondensation zu $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}_2]\text{Cl}$ ein.

4.2 Umsetzung mit Dicyanamid

Versuch 49 Darstellung und Umlagerung von $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]N(CN)_2$

In einer Lösung von 6,07 g $[(Et_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ in 30 ml CH_2Cl_2 wurde die äquivalente Menge, 2,22 g $NaN(CN)_2$, suspendiert. Nach zweistdg. Rühren wurde der Bodenkörper abgefrittet und das Filtrat eingeeengt. Es kristallisierten 4,65 g (66 %) Bis(diäthylamino)-diamino-phosphonium-dicyanamid vom Schmp. 82^0 aus. Löslich in MeCN, MeOH; unlöslich in H_2O .

$C_8H_{24}N_4P \cdot C_2N_2$ (273.3)	Ber.	C	43,94	H	8,85	N	35,87
	Gef.	C	44,26	H	9,12	N	36,05

Es wurde versucht, jeweils eine Probe obigen Dicyanamids einer thermischen Umlagerung zu unterwerfen.

- 12stündiges Erhitzen auf 150^0 , 7tägiges Erhitzen auf 100^0 und kurzzeitiges Erhitzen auf 175^0 lieferte jeweils die Ausgangsverbindung vom Schmp. 82^0 zurück.
- Eine Probe von 700 mg wurde bei 0,2 Torr auf 190^0 erhitzt. Im Verlauf von 2 Stunden erhielt man 150 mg eines farblosen Sublimats, das sich in MeOH schlecht, in H_2O , CH_2Cl_2 , MeCN, Benzol nicht löste. Sein IR-Spektrum wies eine Nitrilbande bei 2140 cm^{-1} auf. Das in CD_3OD aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigte Multiplets von $-3,67\text{ ppm}$ bis $-2,71\text{ ppm}$ und von $-1,40\text{ ppm}$ bis $-0,91\text{ ppm}$. Der Nachweis auf P verlief positiv. Das Sublimat war nicht einheitlich und konnte nicht weiter gereinigt werden.

Als Sublimationsrückstand verblieben 500 mg glasiges Produkt, dessen IR-Spektrum ebenfalls eine Nitrilbande aufwies. Es wurde nicht untersucht.

4.3 Reaktionen mit Chlorphosphoranen

Versuch 50 Reaktion von $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)]Cl$ mit PCl_5 und Ph_2PCl_3

5,00 g (15,6 mMol) obigen Chlorids wurden in 100 ml Benzol suspendiert und portionsweise mit einer Suspension von 3,25 g (15,6 mMol) PCl_5 in 20 ml Benzol versetzt. Nach dreistdg. Rühren bei Zimmertemp. und 45stdg. Rückflußkochen unter Einleiten eines Stickstoffstromes verblieben nach dem Erkalten 2,69 g Bodenkörper (d.s. 2,12 Mol je Mol Phosphazen), der durch Vergleich von IR-Spektren als im wesentlichen aus $[Me_2NH_2]Cl$ bestehend identifiziert wurde. Die Lösung wurde eingeeengt; dabei verblieben 4,05 g dunkles Öl, das nach einigen Stunden zu einem glasigen Produkt erstarrte. Sein IR-Spektrum weist

keine NH-Banden auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zahlreiche Signale zwischen -3.0 ppm und -2.4 ppm.

PCl_5 reagiert mit dem Diphosphornitrid-chlorid, jedoch unter teilweiser Abspaltung der Me_2N -Gruppen.

Ein analoger Versuch, mit Ph_2PCl_3 statt PCl_5 , führte ebenfalls zur Abspaltung der Me_2N -Gruppen. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde verzichtet.

Versuch 51 Reaktion von $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ mit PCl_5

2.43 g (0.01 Mol) obigen Chlorids wurden in 50 ml CHCl_3 gelöst und mit einer Suspension von 4.16 g (0.02 Mol) PCl_5 in 30 ml CHCl_3 versetzt. Es trat gelinde Erwärmung ein. Nach zweistdg. Rückflußkochen ließ man Erkalten und filtrierte die schwach trübe Lösung unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Auf Zusatz von etwa 50 ml CCl_4 schied sich ein farbloses Öl aus, das auch nach tagelangem Stehen nicht kristallisierte. Es wurde einrotiert, mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Äther versetzt. Es schieden sich 1.1 g $[(\text{Et}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$ aus. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist zahlreiche Signale auf, schließt jedoch das Vorliegen des angestrebten $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NPCl}_3)_2]\text{Cl}$ aus. Das entstehende HCl spaltet Alkylaminogruppen ab (vgl. Versuch 50) und führt zu nicht identifizierten Substanzgemischen.

Versuch 52 Reaktion von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit PCl_5

2.22 g (0.01 Mol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden in 100 ml CHCl_3 suspendiert und mit 10.40 g (0.05 Mol) PCl_5 versetzt. Sofort setzte Reaktion ein unter Erwärmung und Entwicklung von HCl . Die überstehende Lösung färbte sich violett. Die Suspension wurde langsam erwärmt, wobei sie sich fast völlig entfärbte. Nach dreistdg. Rückflußkochen ließ man Erkalten und filtrierte unter Luftausschluß vom wenig Ungelösten ab. Auf tropfenweisen Zusatz von CCl_4 zum klaren, gelben Filtrat schieden sich blaßgelbe, bis zu 1 cm lange Kristalle von $[\text{P}(\text{NPCl}_3)_4]\text{JCl}_2$ ab. Ausbeute 5.2 g (62%). Schmp.: ab 100° Sintern unter Zersetzung.

$\text{Cl}_{12}\text{N}_4\text{P}_5 \cdot \text{JCl}_2$ (834.2)

Ber.	N	6.72	P	18.57	J	15.21
Gef.	N	5.52	P	18.34	J	15.52

Versuch 53 Umsetzung von $[P(NPCl_3)_4]JCl_2$ mit Hg

2.56 g (3.1 mMol) obigen Chlorojodats wurden mit 2.72 g (13.6 mMol) Hg in 10 ml $CHCl_3$ gerührt. Die überstehende Lösung färbte sich zunächst tiefviolett und hellte sich nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zusehends auf. Es bildet sich ein graugrüner Bodensatz, vermengt mit überschüssigem Hg. Nach zweistdg. Rühren wurde abfiltriert, das schwach gelbe Filtrat eingengt und mit CCl_4 versetzt. Es schieden sich 1.24 g (98 %) $[P(NPCl_3)_4]HgJ_3$ vom Schmp. $82-86^\circ$ in farblosen Kristallen aus. Das zwangsläufig nach

$3 JCl_2^- + 3 Hg \longrightarrow 2 HgCl_3^- + HgJ_3^-$ mitentstehende Chloromercurat ist offenbar in $CHCl_3$ nicht löslich.

$Cl_{12}N_4P_5 \cdot HgJ_3$ (1217.7)	Ber.	N	4.60	J	31.26	Cl	34.94
	Gef.	N	4.59	J	30.81	Cl	34.44

Nach mehrtägiger Reduktion mit wäßriger Sulfitlösung wurde in der überstehenden Lösung die Summe der Halogenide durch Titration nach Volhard, der Jodidgehalt jodometrisch bestimmt.

Versuch 54 Reaktion von $[P(NH_2)_4]Cl$ mit PCl_5

6.5 g (0.05 Mol) $[P(NH_2)_4]Cl$ wurden in 50 ml $CHCl_3$ suspendiert und portionsweise in eine Suspension von 45.5 g (0.22 Mol) PCl_5 in 150 ml $CHCl_3$ eingetragen. Sofort setzte HCl -Entwicklung ein, die sich beim anschließenden Rückflußkochen verstärkte. Es blieb ein Bodenkörper erhalten. Nach 3 Stunden wurde das $CHCl_3$ abgezogen und das erhaltene farblose Pulver mit 150 ml $Cl_2C=CCl_2$ versetzt und 1 Stunde gerührt. Dann wurde abgefrittet und das Filtrat tropfenweise mit 100 ml CCl_4 versetzt. Es schieden sich 2.8 g farblose kleine Kristalle aus. Sie wurden abgefrittet und am Hochvakuum unter Erwärmen auf 80° vom Lösungsmittel befreit. Schmp. ab 220° Sintern unter Zersetzung. Auswaage des Rückstandes: 28.8 g. Nimmt man mehr $Cl_2C=CCl_2$ (200 ml auf 3 g), so löst sich das Reaktionsprodukt bis auf eine Trübung vollständig, kann aber nicht mehr im gleichen Maße gefällt werden.

$Cl_{12}N_4P_5 \cdot Cl$ (671.8)	Ber.	N	8.34	P	23.05	Cl	68.61
	Gef.	N	6.76	P	22.30	Cl	69.45

3P -NMR ($PhNO_2$): Wegen der geringen Löslichkeit des $[P(NPCl_3)_4]Cl$ ließ sich kein voll abgebildetes Spektrum gewinnen; man erkennt lediglich ein unscharfes Dublett bei +3.7 ppm.

Versuch 55 Darstellung von $[P(NPCl_3)_4]SbCl_6$

In eine gesättigte, klare Lösung von $[P(NPCl_3)_4]Cl$ in 50 ml $Cl_2C=CCl_2$ wurde langsam eine Lösung von $SbCl_5$ im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Es schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp.: über 300° Zersetzung, teilweises Schmelzen bei $320-340^{\circ}$.

$Cl_{12}N_4P_5 \cdot SbCl_6$ (970.9)	Ber.	N	5.77	P	15.95	Cl	65.74
	Gef.	N	5.81	P	15.20	Cl	65.79

Versuch 56 Umsetzung von $[P(NPCl_3)_4]Cl$ mit SO_2

Auf 530 mg (0.79 mMol) $[P(NPCl_3)_4]Cl$ wurden 5 ml SO_2 aufkondensiert. Es entstand eine klare Lösung. Nach Abdampfen des SO_2 verblieb eine schwach gelbe $SOCl_2$ -Lösung.

Am Wasserstrahlvakuum wurde das $SOCl_2$ abgezogen. Das Reaktionsprodukt kristallisierte farblos aus. Ausbeute 400 mg (82 %). Schmp. $81-84^{\circ}$.

$Cl_{11}N_4OP_5$ (616.9)	Ber.	N	9.08	P	25.10	Cl	63.22
	Gef.	N	8.85	P	24.02	Cl	63.28

5. Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene

5.1 Versuche zur Gewinnung von Triamino-phosphazen

Versuch 57 Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit $NaNH_2$

8.88 g (0.04 Mol) $[P(NH_2)_4]J$ wurden mit 1.60 g (0.04 Mol) $NaNH_2$ in 150 ml flüssigem NH_3 suspendiert. Nach einigen Minuten Rühren löste sich der größte Teil des Substanzgemisches. Über Nacht ließ man das NH_3 abdampfen. Der farblose, feste Rückstand wurde mit 80 ml MeOH versetzt und nach 2 Tagen abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Einengen 1.8 g (30 %) $[N(P(NH_2)_3)_2]J$ in farblosen Nadeln. Schmp. $109-111^{\circ}$ nach Umkristallisieren aus MeCN.

$H_{12}N_7P_2 \cdot J$ (299.0)	Ber.	H	4.05	N	32.79	J	42.44
	Gef.	H	4.46	N	30.33	J	42.30

Versuch 58 Umsetzung von $[P(NH_2)_4]J$ mit Na

4.7 g $[P(NH_2)_4]J$ wurden in 70 ml flüssigem NH_3 gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von Natrium in fl. NH_3 versetzt. Die blaue Lösung wurde zunächst jeweils augenblicklich entfärbt. Das Zutropfen wurde so lange fortgesetzt, bis sie gerade nicht mehr

entfärbt wurde. Nach dem Abdampfen des NH_3 verblieben 5.1 g farbloses, nur teilweise festes Produkt. Löslich in Wasser ohne erkennbare Erwärmung. Unlöslich in Methanol. Eine Substanzprobe wurde mit MeJ versetzt und 1 Tag stehengelassen. Nach Abziehen des MeJ war keine Gewichtszunahme zu verzeichnen. Es gelang nicht, aus der Umsetzung einen definitiven Schluß über den Ablauf der Reaktion zu ziehen.

Versuch 59 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ mit NaOMe

In eine Suspension von 0.91 g $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ in etwa 20 ml MeOH wurde tropfenweise eine stöchiometrische Menge (1:1) Natriummethylatlösung zugegeben. Sofort setzte eine sehr starke NH_3 -Entwicklung ein. Dann wurde abgefrittet und das Filtrat eingeeengt. Es verblieb ein Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und nicht identifiziert wurde.

Versuch 60 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit Ph_3P und NaN_3

2.22 g (10 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden mit 2.62 g (10 mMol) Ph_3P und 0.65 g (10 mMol) NaN_3 vermischt und langsam erhitzt. Bei etwa 80–100° begann das Gemisch zu sintern ohne jedoch eine klare Schmelze zu bilden. Unter ständigem Rühren erhitzte man auf 180°. Es konnte keine N_2 -Entwicklung beobachtet werden. Das nach dem Erkalten aufgenommene IR-Spektrum zeigt keine Veränderung des Substanzgemisches.

Versuch 61 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit Ag_2O

2.22 g (10 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden mit 1.16 g (5 mMol) Ag_2O versetzt und mit reichlich Molekularsieb 3 Å vermenget. Auf Zusatz von 20 ml MeOH setzte sofort Reaktion ein unter Erwärmung, sehr starker NH_3 -Entwicklung und Bildung von AgJ. Die Umsetzung führte nicht zur Deprotonierung des Amino-phosphonium-Salzes, sondern zu dessen Zersetzung.

Versuch 62 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit AgOAc

2.53 g (11.4 mMol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ wurden mit 1.90 g (11.4 mMol) AgOAc 10 Minuten in 50 ml Methanol gerührt. Es bildete sich sofort AgJ. Es wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 20–25° abgezogen. Es bildeten sich farblose Nadeln von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{OAc}$. Ausbeute 1.7 g (100%). Zersetzung bereits bei gelindem Erwärmen.

$H_8N_4P \cdot C_2H_3O_2$ (154.1)	Ber.	C	15.59	H	7.19	N	36.36
	Gef.	C	15.38	H	7.05	N	34.14

Die Substanz zersetzt sich bereits bei Zimmertemperatur unter Dunkelfärbung innerhalb einiger Tage völlig. Es bilden sich nahezu quantitativ $OP(NH_2)_3$ und $MeCONH_2$; letzteres schied sich an den Gefäßwänden in bis zu 2 cm langen feinen Nadeln ab. Identifiziert durch Schmp. $78-80^\circ$, Analysen und Vergleich von IR-Spektren.

C_2H_5NO (59.1)	Ber.	C	40.67	H	8.53	N	23.71
	Gef.	C	40.99	H	8.99	N	23.40

Das ^{31}P -NMR-Spektrum eines frisch dargestellten $[P(NH_2)_4]OAc$, aufgenommen sofort nach Lösen in Wasser, zeigt ein Signal bei -27.8 ppm.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum eines gealterten Produkts, vergleichbar mit obiger Messung, zeigt ein kleines Signal bei -27.8 ppm ($[P(NH_2)_4]^+$), ein sehr intensives Signal bei -21.9 ppm ($OP(NH_2)_3$, Lit. ¹⁸ -22.0 ppm) und ein kleines Signal bei -13.7 ppm (Kondensationsprodukt¹⁹).

Die gleiche Zersetzung in Phosphoroxotriamid und Acetamid ist bei Zimmertemperatur und im Hochvakuum zu beobachten.

5.2 Darstellung von Amino-phosphazenen

Versuch 63 Deprotonierung von $[(nBu_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$

3.09 g (8.7 mmol) $[(nBu_2N)_2P(NH_2)_2]Cl$ wurden in 10 ml MeOH gelöst und mit der äquivalenten Menge methanolischer NaOMe-Lösung versetzt. Vom NaCl wurde abgefiltriert und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, das langsam auskristallisierte. Die Ausbeute an freier Base betrug 2.76 g (99%). Schmp. nach Umkristallisieren aus wenig Petroläther $45-47^\circ$.

Eigenschaften: Sehr hygroskopische Nadeln. Löslich in MeOH, CH_2Cl_2 , CCl_4 , Äther. Petroläther, unlöslich in Wasser (Zers.).

$C_{16}H_{39}N_4P$ (318.5)	Ber.	C	60.34	H	12.34	N	17.59
	Gef.	C	60.20	H	12.35	N	16.37

Versuch 64 Methylierung von $(n\text{Bu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$

2.85 g (8.9 mMol) obigen Amino-phosphazens wurden in 15 ml MeCN suspendiert und mit 1.42 g (10 mMol) MeJ versetzt. Es trat sofort Reaktion ein unter Erwärmung und Bildung einer klaren Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein braunes Öl. Auswaage: 3.7 g. Auf Zusatz von Petroläther kristallisierte lediglich Tetramethylammoniumchlorid aus, das durch Vergleich von IR-Spektren identifiziert wurde.

Versuch 65 Deprotonierung von $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$

2.11 g (8.68 mMol) obigen Chlorids wurden in 10 ml MeOH gelöst und mit der äquivalenten Menge methanolischer NaOMe-Lösung versetzt. Sofort setzte Reaktion ein unter Ausscheidung von NaCl, das unter Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert wurde. Das nach dem Abdampfen des Methanols erhaltene Öl kristallisierte über Nacht teilweise. Es wurde mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und vom restlichen NaCl abfiltriert. Zur freien reinen Base gelangte man nach Abdampfen des CH_2Cl_2 durch Umkristallisieren aus wenig Petroläther. Ausbeute 1.6 g (89%). Schmp. $84-86^\circ$. Hygroskopische Nadeln. Löslich in Äther, Benzol, CH_2Cl_2 , MeCN, H_2O (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{P} \cdot \text{Cl}$ (206.3)	Ber.	C	46.58	H	11.24	N	27.16
	Gef.	C	46.04	H	10.94	N	26.43

Versuch 66 Deprotonierung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$

Eine Probe obigen Chlorids wurde in Methanol mit der stöchiometrischen Menge NaOMe versetzt. Es wurde NH_3 -Entwicklung festgestellt. Es bildete sich eine schwach trübe Lösung; sie wurde filtriert und einrotiert. Aus dem erhaltenen farblosen Öl ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren.

Eine weitere Probe wurde in Benzol suspendiert und mit einem Überschuß NaNH_2 einige Stunden gerührt. NH_3 -Entwicklung und Erwärmung wurden nicht festgestellt. Es wurde einrotiert, mit Methanol versetzt und nach der Zersetzung des NaNH_2 filtriert. Aus der Lösung ließ sich weder das Phosphoniumchlorid noch die angestrebte Base isolieren.

5.3 Darstellung von Amino-diphosphazenen

Versuch 67 Deprotonierung von $[N(P(NH_2)(NMe_2)_2)_2]Cl$

3,20 g (10 mMol) obigen Chlorids wurden in 50 ml Benzol suspendiert und mit 3 g Natriumamid versetzt. Sofort setzte stürmische Reaktion ein unter Erwärmung und Entwicklung von NH_3 . Nach etwa 10 Minuten war sie beendet. Man filtrierte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab und dampfte das Filtrat unter Vakuum bei 20° ein. Es verblieb ein gelbliches Öl, das über Nacht zu farblosen Kristallen auskristallisierte. Die Probe auf Cl^- verlief negativ. Ausbeute 2,80 g (99%). Schmp. $112-116^\circ$. Die Substanz ist sehr hydrolyseempfindlich und zerfließt an der Luft rasch unter Verfärbung; sie kann dann nicht mehr zurückgewonnen werden. Sie ist nicht haltbar in CH_2Cl_2 -Lösung.

$C_8H_{27}N_7P_2$ (283,3)	Ber.	C	33,91	H	9,60	N	34,61
	Gef.	C	33,36	H	9,58	N	32,78

Die Umsetzung führte nahezu quantitativ zu Pentaamino-diphosphazen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum, aufgenommen in Benzol, Nitrobenzol und Methylenchlorid, zeigte jeweils ein Signal bei $-31,3$ ppm. In den beiden letztgenannten Lösungsmitteln zersetzt sich die Verbindung allmählich.

Versuch 68 Deprotonierung von $[N(P(NH_2)_2NEt_2)_2]Cl$

1,1 g (3,88 mMol) obigen Chlorids wurden in 10 ml Benzol suspendiert und mit einer Suspension von etwa 1 g $NaNH_2$ in 15 ml Benzol versetzt. Unter Erwärmung und NH_3 -Entwicklung setzte sofort Reaktion ein. Nach etwa einstdg. Rühren wurde abgefrittet und das Filtrat eingedampft. Es verblieben 700 mg (71%) glasiges, chloridfreies Produkt. Sehr hygroskopisch. Löslich in CH_2Cl_2 und Äther.

$C_8H_{27}N_7P_2$ (283,3)	Ber.	C	33,92	H	9,61	N	34,61
	Gef.	C	32,87	H	9,21	N	33,42

Versuch 69 Deprotonierung von $[N(P(NH_2)_3)_2]Cl$

a) 350 mg Hexaamino-diphosphornitrid-chlorid wurden in 10 ml Benzol suspendiert und mit einem Überschuß $NaNH_2$ einige Stunden gerührt. Es trat keine Reaktion ein, insbesondere keine Erwärmung und keine NH_3 -Entwicklung.

b) 361 mg (1.7 mMol) obigen Chlorids wurden mit 20 ml MeOH versetzt. Etwa 300 mg gingen in Lösung. Es wurde mit 1 ml äquimolarer methanolischer NaOMe-Lösung versetzt und gerührt. In etwa 2 Stunden hatte sich eine klare Lösung gebildet. Es trat NH_3 -Entwicklung ein. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es verblieb ein farbloses Öl, aus dem keine reine Substanz isoliert werden konnte.

6. Umsetzungen der Amino-phosphazene und Amino-diphosphazene

6.1 Kondensation mit Dithiophosphonsäureanhydriden

Versuch 70 Darstellung von $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{PS}(\text{NPh}_2)_2\text{NH}$

4.15 g (10 mMol) Tetraphenyl-amino-diphosphazen wurden in 40 ml Benzol suspendiert und mit 2.02 g (5 mMol) 4-Methoxyphenyldithiophosphonsäureanhydrid versetzt und langsam erwärmt. Bei etwa 40° setzte H_2S -Entwicklung ein. Es folgte 18stdg. Rückflußkochen, wobei sich eine fast klare Lösung bildete. Nach dem Erkalten wurde von den 200 mg ungelöstem Produkt abfiltriert und das Filtrat auf 20 ml eingeeengt. Es kristallisierten 2.55 g farblose Nadeln aus. Schmp. $183\text{--}185^\circ$ nach Umkristallisieren aus Benzol. Die Substanz löst sich in CH_2Cl_2 und Aceton. Ausbeute 4.55 g (77%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}$ (583.6)	Ber.	C	63.80	H	4.84	N	7.20
	Gef.	C	63.92	H	4.87	N	7.28

Versuch 71 Darstellung von $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{SMe})(\text{NPh}_2)_2\text{NH}]\text{J}$

1.55 g (2.6 mMol) des in Versuch 70 erhaltenen Cyclotriphosphazadien-thions wurden in 10 ml MeCN suspendiert und mit 2.6 g (18 mMol) MeJ versetzt. Es bildete sich in wenigen Minuten eine klare Lösung. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen. Es verblieb ein öliges, rotbraunes Produkt, das nach einigen Stunden erstarrte. Ausbeute 1.91 g (99%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}$ (725.5)	Ber.	C	52.97	H	4.31	N	5.79
	Gef.	C	51.89	H	4.35	N	5.56

Versuch 72 Darstellung von $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{N}$

a) Eine konzentrierte äthanolische Lösung des in Versuch 71 gewonnenen Jodids wurde schwach erwärmt und langsam eingeengt. Ausscheidung farbloser Kristalle. Schmp. $129-130^\circ$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}$ (597.6)	Ber.	C	64.32	H	5.06	N	7.03
	Gef.	C	64.12	H	5.03	N	7.42

b) Eine weitere Probe wurde in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. $129-130^\circ$ aus.

Gef.	C	64.43	H	5.28	N	7.16
------	---	-------	---	------	---	------

Es ist jeweils Abspaltung von HJ eingetreten.

Versuch 73 Darstellung von $\text{PhSPS}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$

3.87 g (9.5 mMol) Tetraphenyl-amino-diphosphazen wurden in 40 ml Benzol suspendiert und mit 1.90 g (4.6 mMol) $(\text{PhSPS})_2$ versetzt. Bei Zimmertemperatur trat keine Reaktion ein. Bei anschließendem Rückflußkochen setzte starke H_2S -Entwicklung ein. Der größte Teil des Bodenkörpers ging zunächst in Lösung. Im Verlauf des 48stdg. Rückflußkochens schieden sich 3.07 g (56 %) farblose Kristalle vom Schmp. $200-205^\circ$ (Zers.) ab. Unlöslich in MeOH, MeCN, CHCl_3 , PhNO_2 , MeNO_2 , CH_2Cl_2 , PhCN.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_3\text{S}_2$ (585.6)	Ber.	C	61.53	H	4.48	N	7.18
	Gef.	C	57.99	H	4.49	N	7.49

Versuch 74 Methylierung des $\text{PhSPS}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$

Eine Suspension von 1.55 g (2.6 mMol) des in Versuch 73 erhaltenen Cyclotriphosphazadien thions in 30 ml MeCN wurde 14 Stunden bei Zimmertemperatur mit 4,0 g MeJ gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methyljodids verblieb ein schwach gelbes, öliges Produkt. Ausbeute 1.90 g (99 %). Löslich in MeCN, sehr schlecht löslich in CH_2Cl_2 . Es gelang nicht, die Substanz zu kristallisieren.

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_3\text{S}_2 \cdot \text{J}$ (727.6)	Ber.	C	51.17	H	4.02	N	5.78
	Gef.	C	47.05	H	4.08	N	6.11

Es trat quantitativ Methylierung der Thion-Gruppe ein.

Versuch 75 Darstellung von $\text{PhSP}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{N}$

Eine Probe $[\text{PhSP}(\text{SMe})(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}]\text{J}$ wurde in warmem wäßrigem MeCN gelöst. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp. $100\text{--}103^\circ$ (Zers.). Löslich in MeCN, unlöslich in H_2O , CH_2Cl_2 , Benzol.

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{P}_3\text{S}_2$ (599.6)	Ber.	C	62.09	H	4.71	N	7.01
	Gef.	C	61.45	H	4.73	N	7.12

Versuch 76 Umsetzung von $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NH}$ mit $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{PS}_2)_2$

400 mg (1.26 mMol) wurden in 20 ml Benzol gelöst und mit 254 mg (0.63 mMol) $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{PS}_2)_2$ versetzt. Beim zweistdg. Rückflußkochen bildete sich eine klare Lösung. Keine H_2S -Entwicklung. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml Petroläther versetzt, wodurch sich farblose Kristalle vom Schmp. 118° ausschieden. Ausbeute 310 mg (62%). Löslich in Benzol, CH_2Cl_2 , MeCN.

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OP}_2\text{S}_2$ (520.7)	Ber.	C	53.05	H	8.90	N	10.76
	Gef.	C	47.25	H	8.49	N	10.16

Es trat Addition zu $(\text{nBu}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{S})\text{P}(\text{SH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ein.

Versuch 77 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ mit $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{PS}_2)_2$

2.63 g (9.3 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ wurden in 40 ml Benzol gelöst und mit 1.90 g (4.7 mMol) 4-Methoxyphenyl-dithiophosphonsäureanhydrid versetzt. Sofort trat Reaktion ein unter Erwärmung und Bildung einer klaren Lösung. Eine H_2S -Entwicklung wurde nicht beobachtet. Nach 18stdg. Rückflußkochen ließ man erkalten, filtrierte ab und isolierte aus der Lösung nach Einengen und Umkristallisieren aus MeCN/ H_2O 650 mg (14%) farblose Kristalle vom Schmp. $130\text{--}131^\circ$. Löslich in CH_2Cl_2 , MeOH.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{OP}_3\text{S}_2$ (485.6)	Ber.	C	37.11	H	7.06	N	20.17
	Gef.	C	37.20	H	6.99	N	20.07

Es konnte ein Additionsprodukt der beiden Komponenten isoliert werden.

Eine Probe von 200 mg wurde 5 Stunden auf 200° erhitzt. Es trat Zersetzung ein unter Bildung eines schwarzbraunen, nicht identifizierbaren Öls.

6.2 Kondensation mit Phosphoniten

Versuch 78 Darstellung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$

21,4 g (75,5 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ wurden in 20 ml Benzol tropfenweise mit 17,9 g (77,1 mMol) $\text{MeP}(\text{OPh})_2$ versetzt. Die Lösung erwärmte sich und wurde nach einigen Minuten trüb. Nach Abziehen des Benzols verblieb ein farbloses öliges Produkt, das bei 0,2 Torr und 80–110° destilliert wurde. Die bei etwa 80–85° übergehende Fraktion, die im wesentlichen aus Phenol bestand, wurde verworfen. Die übrigen Fraktionen wurden anschließend über eine Säule (Länge 70 cm, Durchmesser 2 cm) mit basischem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 1) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Ausbeute 14,8 g (59%) farblose Flüssigkeit. Bezüglich der Kernresonanzspektren vgl. Tabelle 11.

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_7\text{P}_3$ (327,3)	Ber.	C	33.03	H	8.62	N	29.96
	Gef.	C	31.82	H	9.24	N	29.57

Eine Probe von 1,7 g wurde in 5 ml Wasser gelöst und aus diesem redestilliert. Es blieb unverändert. Das IR-Spektrum der Substanz wies noch die charakteristische PH-Bande auf.

Versuch 79 Methylierung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$

1,2 g (3,66 mMol) des vorstehenden Cyclotriphosphazens wurden in 5 ml MeCN gelöst und mit einem Überschuß MeJ versetzt. Nach einigen Tagen wurden 5 ml Äther zugesetzt, filtriert und eingedampft. Das erhaltene farblose Öl (1,62 g) wurde mehrmals mit frischem Pentan überschichtet. Ausscheidung von 750 mg (43%) farbloser, nach einigen Tagen sich gelbfärbender Kristalle. Das IR-Spektrum wies keine PH-Bande mehr auf. Schmp. 60–67°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{P}_3$ (469,2)	Ber.	C	25.60	H	6.66	N	20.90
	Gef.	C	24.14	H	6.26	N	20.81

Versuche, mit H_2O und MeOH das freie Triphosphazen zu erhalten, gelangen nicht.

Versuch 80 Umsetzung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und Et_2NH

2,48 g (7,6 mMol) des Cyclotriphosphazens wurden mit 6 ml CCl_4 und 3,4 g (46 mMol) Et_2NH 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der zunächst klaren Lösung schied sich im Verlauf der Reaktion $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ aus. Eindampfen und Ausziehen mit Äther ergab

ein gelbes Öl. Auswaage 2,8 g. Nach Chromatographieren über neutralem Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel wurden 1,2 g schwach gelbes Öl erhalten, dessen IR-Spektrum keine PH-Bande aufwies (bezüglich der Kernresonanzspektren vgl. Tabelle 11).

$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{P}_3$ (398,4)	Ber.	C	39,19	H	9,36	N	28,13
	Gef.	C	37,90	H	8,57	N	25,56

Es fand ein H/ Et_2N -Austausch statt.

Versuch 81 Umsetzung von $\text{MePH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$

1,2 g (7,6 mMol) vorstehenden Cyclotriphosphazens wurden mit 2 g (27 mMol) $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$ in 20 ml CCl_4 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ein Pentanauszug ergab nach dem Eindampfen 1,4 g gelbes Öl. Löslich in CCl_4 , Äther, MeOH, Unlöslich in Wasser. Keine PH-Bande im IR-Spektrum. (Vgl. Tabelle 11.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{P}_3$ (446,5)	Ber.	C	45,73	H	8,35	N	25,10
	Gef.	C	44,31	H	8,12	N	23,16

Das P-H-Proton wurde durch die $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{N}$ -Gruppe ersetzt.

Versuch 82 Darstellung von $\text{PhOPH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$

16,5 g (5,82 mMol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PNH}$ wurden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 16 g (51 mMol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ versetzt. Es trat sofort Reaktion ein unter Erwärmung. Nach zweistdg. Rückflußkochen dampfte man das Benzol ab und destillierte den flüssigen Rückstand. Die bei 130–160° und 0,2 Torr erhaltene Fraktion enthielt neben dem gewünschten Produkt noch Phenol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_7\text{OP}_3$ (405,4)	Ber.	C	41,48	H	7,46	N	24,19
	Gef.	C	46,04	H	7,93	N	20,84

Eine Probe wurde mit CH_2Cl_2 über neutralem Al_2O_3 chromatographiert.

Gef.	C	42,06	H	7,63	N	23,87
------	---	-------	---	------	---	-------

Versuch 83 Umsetzung von $\text{PhOPH}(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{N}$ mit CCl_4 und $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$

1,30 g (3,2 mMol) obigen Cyclotriphosphazens wurden mit 20 ml CCl_4 und 0,77 g (6,4 mMol) $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}$ 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Unter Ausscheidung von $[\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}_2]\text{Cl}$ und Verfärbung der Lösung trat dabei langsam Reaktion ein. Nach Einengen und auf Zusatz von 30 ml Äther kristallisierte weiteres Hydrochlorid aus.

Das Filtrat wurde eingeeengt und das verbliebene Öl mit Pentan versetzt. Ausscheidung schwach gelber Prismen vom Schmp. 62-64°, Ausbeute 0.95 g (56%). Keine PH-Bande im IR-Spektrum.

$C_{22}H_{39}N_8OP_3$ (524.5)

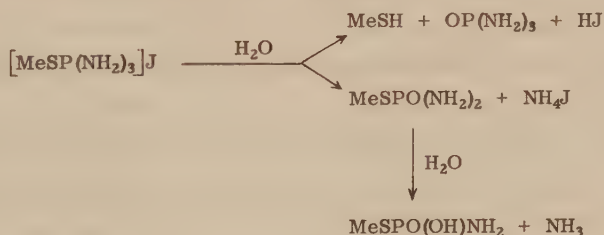
Ber.	C	50.38	H	7.49	N	21.36
Gef.	C	49.92	H	7.34	N	20.45

D. Zusammenfassung

1. Aus der seit etwa 150 Jahren immer wieder untersuchten Ammonolyse von PCl_5 wurde bislang noch kein unkondensiertes Produkt isoliert. $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$, $\text{P}(\text{NH}_2)_5$ und $\text{P}(\text{NH}_2)_3\text{NH}$ tauchen jedoch häufig als Zwischen- oder Endprodukte postulierter Reaktionswege auf. Die Ammonolyse von PSCl_3 verläuft dagegen völlig ohne Kondensation.
2. Das dabei erhaltene $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ läßt sich in einer MeCN-Suspension quantitativ methylieren:



die inerte Thionofunktion wird damit aktiviert. Bei der Hydrolyse werden zum Teil die Methylthiogruppe und zum Teil die Aminogruppen abgespalten:



3. Die Ammonolyse von Methylthio-triamino-phosphonium-jodid führte quantitativ zu Tetraamino-phosphonium-jodid:



Diäthylamin und Anilin reagieren nicht analog. Ersteres zersetzt $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ unter Abscheidung von Diäthylammoniumjodid, letzteres ergibt Anilinhydrojodid und $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_2\text{NP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$.

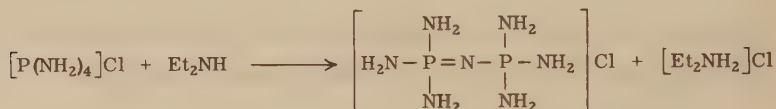
4. Sowohl beim $[\text{MeSP}(\text{NH}_2)_3]\text{J}$ als auch beim $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ kann das Jodid-Ion durch andere Anionen ersetzt werden. Tetraamino-phosphonium-jodid und -chlorid zersetzen sich erst oberhalb 200° . Durch trockenes Ammoniak werden sie nicht weiter verändert. $\text{P}(\text{NH}_2)_5$ und $\text{P}(\text{NH}_2)_3\text{NH}$ können also keine Produkte der PCl_5 -Ammonolyse sein.

5. Die Vielfalt der bisher aus der Umsetzung $\text{PCl}_5 + \text{NH}_3$ isolierten Verbindungen lässt sich aus einem neu aufgestellten Reaktionsschema als Ergebnis der bedingungsabhängigen Konkurrenz von Substitution und Kondensation herleiten. Eine hohe Ammoniak-Konzentration lässt Produkte $[\text{PN}_n\text{H}_{4n-8}]\text{Cl}_{n-3}$ ($3 \leq n \leq 4$) mit hohem n erwarten.

Als bisher niedrigstkondensiertes Produkt wurde bislang $[\text{N}(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{Cl}$ ($n = 3, 5$) erhalten. Es konnte nun gezeigt werden, daß unter den angegebenen Bedingungen tatsächlich jedoch das Tetraamino-phosphonium-chlorid ($n = 4$) entsteht:

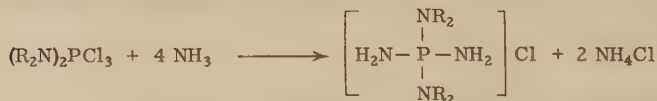


Es kondensiert erst beim Aufarbeiten mit Diäthylamin:

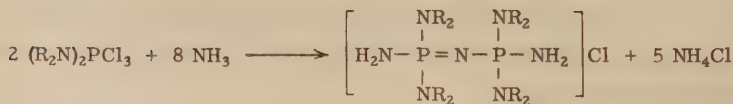


Durch eine andere Aufarbeitungsweise kann das $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ aber rein gewonnen werden.

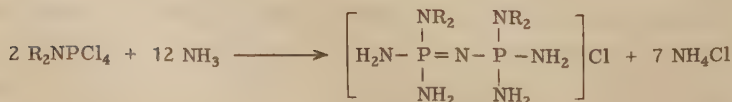
6. Eine teilweise Vorsubstitution des PCl_5 mit Dialkylamin wirkt sich günstig auf die Bildung unkondensierter oder niedrigkondensierter Produkte aus. Durch Einleiten von NH_3 in die Lösung des Chlorphosphorans bei -50° erhält man partiell N-alkyl-substituierte Tetraamino-phosphonium- und Hexaamino-diphosphornitrid-chloride:



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n \text{ Bu}$



$\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2} (\text{OC}_4\text{H}_9)$



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n \text{ Bu}$

Die anfallenden Chloride können durch Fällung in zum Teil besser isolierbare und charakterisierbare Tetraphenylborate überführt werden.

Wird die Ammonolyse von $\text{Me}_2\text{NP}(\text{Cl})_4$ bei Zimmertemperatur durchgeführt, so entstehen cis- und trans- $(\text{NP}(\text{Cl})\text{NMe}_2)_3$.

7. Für den ammonolytischen Phosphazenaufbau geeignete Chlorphosphorane sollten auch aus der Alkylierung von Chlorphosphinen zu erhalten sein. In der Reihe $\text{Ph}_m\text{P}(\text{Cl})_{3-m}$ lassen sich erst die Vertreter mit $m \geq 2$ mit PhCH_2Br alkylisieren. Die Reaktion von $\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PClBr}$ mit Ammoniak führt quantitativ zu $[\text{Ph}_2(\text{PhCH}_2)\text{PNH}_2]\text{Br}$.

Die Behandlung von $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ mit Alkylhalogeniden liefert nur N-Alkylierungsprodukte. Für die Versuche wurde die Existenz von $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ laut Literatur vorausgesetzt; daß sich keine P-Alkylierung erreichen ließ, spricht gegen sein Vorliegen.

8. $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$ kann als Acidium-Ion der Perazaphosphorsäure H_7PN_4 aufgefaßt werden. Es wurde auf mannigfaltige Weise versucht, diese daraus freizusetzen. Es trat jedoch entweder Kondensation oder anderweitige Zersetzung ein. Aus $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{MeCO}_2$ kann die im Dissoziationsgleichgewicht auftretende Essigsäure nicht entfernt werden. Die Verbindung zersetzt sich bereits bei Zimmertemperatur nach

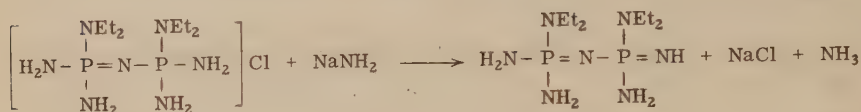
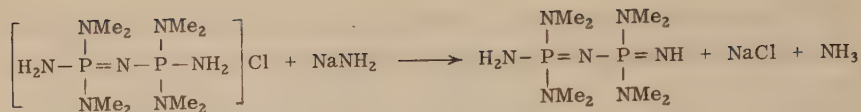


9. Bis(dialkylamino)-diamino-phosphonium-chloride lassen sich in bestimmten Fällen mit NaOMe in Methanol deprotonieren und liefern so Aminophosphazene

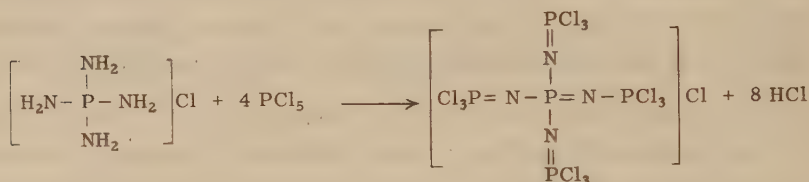


R = Et, n Bu

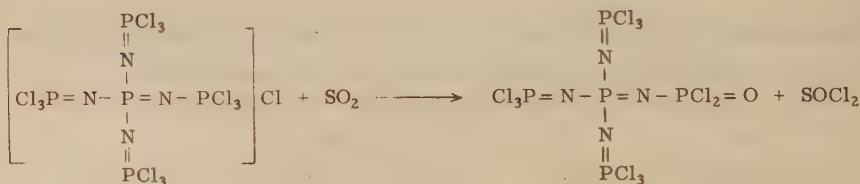
Amino-diphosphazene gewinnt man durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit NaNH_2 in Benzol:



10. Tetraamino-phosphonium-chlorid und -jodid reagieren mit der stöchiometrischen Menge PCl_5 glatt zum ersten doppelverzweigten, offenkettigen Phosphazen:

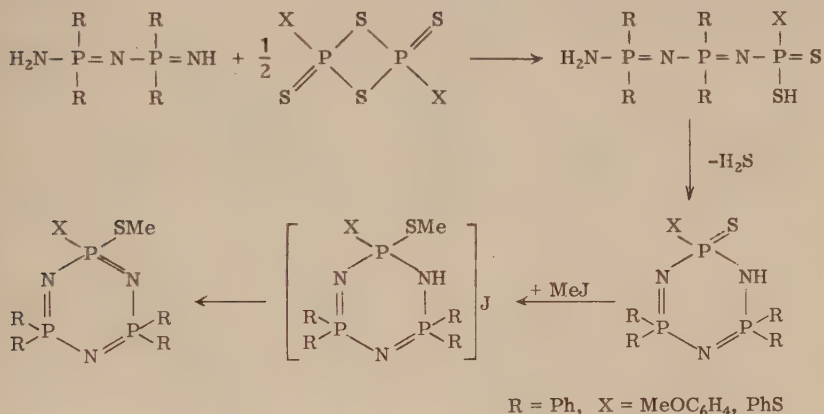


Aus dem Jodid entsteht das Dichlorojodat. Das erhaltene Kation schließt mit $n = 4$ die Reihe $[\text{P}(\text{N}(\text{PCl}_3)_n\text{Cl}_{4-n})]^+$ ab und erlaubt einen interessanten $\delta^{31}\text{P}$ -Vergleich. Mit SO_2 entsteht daraus das neutrale neo-Pentaphosphortetranitrid-oxidchlorid.



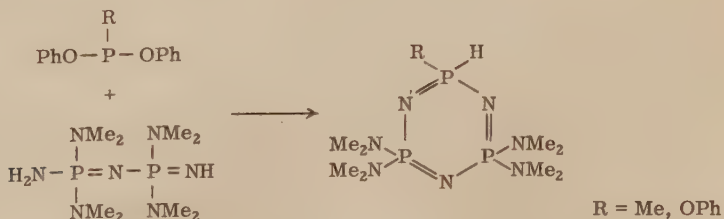
11. Difunktionelle Diphosphornitrid-Verbindungen gelten als wichtige Cyclisierungs-komponenten und werden auch in dieser Arbeit als solche verwendet. Die gezielte Synthese von gem. Tetrakis(dimethylamino)-dichlor-cyclotriphosphazen aus $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ und PCl_5 gelingt allerdings nicht, weil unter den Reaktionsbedingungen ein $\text{Me}_2\text{N}/\text{Cl}$ -Austausch stattfindet.

12. 4-Amino-diphosphazene bringen eine bifunktionelle fünfgliedrige PN-Kette und die Nucleophilie eines Phosphinimins mit. Ihre Umsetzung mit Thiophosphonsäureanhydriden führt zu schwefelfunktionellen, zum Teil auf anderem Weg nicht zugänglichen Cyclotriphosphazenen.



Die Cyclokondensationsprodukte liegen nach einer ^{31}P -Analyse ganz überwiegend, wenn auch nicht ausschließlich in der Cyclotriphosphazadien-thion-Form und nicht in der Cyclotriphosphazatrien-thiol-Form vor. Mit $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, $\text{X} = \text{MeOC}_6\text{H}_4$ tritt lediglich Addition ein.

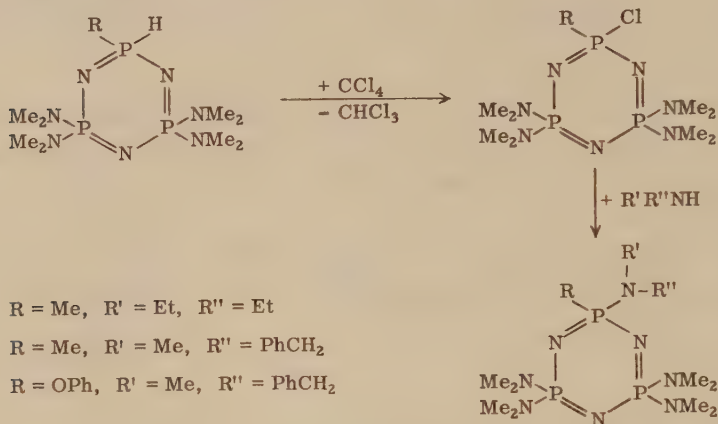
13. Ebenfalls Cyclisierung tritt bei der thermischen Kondensation von Amino-diphosphazenen mit Phosphoniten ein



Dabei wandert gleichzeitig ein Wasserstoff vom N zum P, und es bildet sich das Cyclotriphosphazatrien-System aus. Cyclophosphazene mit Wasserstoff und Phosphor sind bisher nur in einem Falle und zwar auf gleiche Weise mit Ph anstelle von

Me_2N erhalten worden. Besonders bemerkenswert ist nun, daß auch die mit der Me_2N -Substitution des Phosphors verbundene Basizitätssteigerung des Ringstickstoffs die Lage des PH/NH -Tautomeriegleichgewichts nicht entscheidend verändert.

14. In den PH -Cyclotriphosphazenen kann der Wasserstoff durch Umsetzen mit $\text{CCl}_4/\text{Dialkylamin}$ substituiert werden.



Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeichnen sich durch die (verschieden deutlich ausgeprägte) Nichtäquivalenz der zu R cis- und transständigen Dimethylaminogruppen aus.

E. Literaturverzeichnis

- 1) D.P. Craig, J.Chem.Soc. (London) 1959, 997.
- 2) M.J.S. Dewar, E.A.C. Lucken u. M.A. Whitehead, J.Chem.Soc.(London) 1960, 2423.
- 3) A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z.Naturforschung 24b, 799 (1969).
- 4) H. Davy, Ann.Physik 39, 3 (1811); Schweiggers J.chem.Physics 3, 79 (1811).
- 5) J. Liebig, Brief an F. Wöhler vom 12.11.1832.
- 6) J. Liebig u. F. Wöhler, Liebigs Ann.Chem. 11, 139 (1834).
- 7) H. Schiff, Liebigs Ann.Chem. 101, 299 (1857).
- 8) W. Couldridge, J.Chem.Soc. (London) 53, 398 (1888).
- 9) A. Besson, C.R.Hebd. Séances Acad.Sci. 114, 1264 (1892).
- 10) C. Gerhardt, Ann.Chim.Phys. 18, 188 (1846).
- 11) E. Steger, Chem.Ber. 94, 266 (1961).
- 12) H. Rose, Poggendorffs Ann.Phys.Chem. 24, 295 (1832).
- 13) H. Perpérot, Bull.Soc.chim.France (4) 37, 1540 (1925).
- 14) H. Moureu u. P. Rocquet, Bull.Soc.chim.France (5) 3, 821, 829 (1936).
- 15) M. Becke-Goehring u. K. Niedenzu, Chem.Ber. 90, 2072 (1957).
- 16) L.F. Audrieth u. D.B. Sowerby, Chem. and Ind. 1959, 748.
- 17) M. Becke-Goehring u. B. Scharf, J.anorg.allg.Chem. 353, 320 (1967).
- 18) A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew.Chem. 80, 234 (1968),
Angew.Chem. internat. Edit. 7, 210 (1968).
- 19) A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew.Chem. 81, 573 (1969),
Angew.Chem. intern. Edit. 8, 615 (1969).
- 20) H.H. Sisler, S.E. Frazier, R.C. Rice u. M.G. Sanchez, Inorg.Chem. 5, 326 (1966).
- 21) R.C. Cookson u. A.N. Hughes, J.Chem.Soc. (London) 1963, 6061.
- 22) R. Appel, G. Köhnlein u. R. Schöllhorn, Chem.Ber. 98, 1355 (1965).
- 23) R. Appel u. E. Guth, Z.Naturforschung 15b, 57 (1960).
- 24) A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Chem.Ber. 101, 815 (1968).
- 25) M. Becke-Goehring u. E. Fluck, Angew.Chem. 74, 382 (1962).
- 26) M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Chem.Ber. 94, 1591 (1961).
- 27) A. Schmidpeter u. K. Düll, Chem.Ber. 100, 1116 (1967).
- 28) A. Schmidpeter u. H. Groeger, Z.anorg.allg.Chem. 345, 106 (1966).
- 29) A. Schmidpeter u. R. Böhm, Z.anorg.allg.Chem. 362, 65 (1968).
- 30) H. Schiff, Liebigs Ann.Chem. 101, 303 (1857).
- 31) Chevrier, Compt.rend. 66, 748.

- 32) R. Klement u. O. Koch, Chem.Ber. 87, 333 (1954).
- 33) A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew.Chem. 77, 737 (1965);
Angew.Chem.internat.Edit. 4, 712 (1965).
- 34) H. Tolkmith, US.-Pat. 3074993, Dow Chemical Co.; Chem.Abstr. 59, 1542b (1963).
- 35) H.N. Stokes, Chem.Ber. 27, 565 (1894).
- 36) O. Koch, Dissertation, Universität München, 1953.
- 37) S.E. Frazier u. H.H. Sisler, Inorg.Chem. 5, 925 (1966).
- 38) A. Besson, Compt.rend. 111, 972 (1890), C.R. 114, 1264 (1892).
- 39) C. Dörken, Chem.Ber. 21, 1505 (1888).
- 40) J. Meisenheimer et.al., Liebigs Ann.Chem. 449, 213 (1926).
- 41) M. Becke-Goehring u. J. Schulze, Chem.Ber. 91, 1192 (1958).
- 42) A.B. Burg u. P.J. Slota jr., J.Amer.Chem.Soc. 82, 2145 (1960).
- 43) H. Nöth u. H.J. Vetter, Chem.Ber. 98, 1981 (1965).
- 44) U. Hasserodt, K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963).
K. Hunger, U. Hasserodt u. F. Korte, Tetrahedron 20, 1593 (1964).
- 45) H. Nöth u. H.J. Vetter, Chem.Ber. 96, 1109 (1963).
- 46) A. Michaelis, Liebigs Ann.Chem. 326, 129 (1903).
- 47) M. Becke-Goehring, K. John u. E. Fluck, Z.anorg.allg.Chem. 302, 103 (1959).
- 48) E. Hafner, Zulassungsarbeit, Universität München 1967.
- 49) J.E. Gilpin, Amer.Chem.J. 19, 352 (1897); 27, 444 (1902).
- 50) Patentschrift, C.A. 62, 16053c (1965).
- 51) S.R. Jain, L.K. Krannich. R.E. Highsmith u. H.H. Sisler, Inorg.Chem. 6, 1058 (1967).
- 52) W.A. Hart u. H.H. Sisler, Inorg.Chem. 3, 617 (1964).
- 53) K. Utvary, Mh.Chem. 99, 1281 (1968).
- 54) C.D. Schmulbach u. C. Derderian, J.Inorg.Nuclear Chem. 25, 1395 (1963).
- 55) D.C. Herring u. C.M. Douglas, Inorg.Chem. 3, 428 (1964).
- 56) A. Schmidpeter, R. Böhm u. H. Groeger, Angew.Chem. 76, 860 (1964);
Angew.Chem.internat.Edit. 3, 704 (1964).
- 57) A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew.Chem. 79, 534 (1967);
Angew.Chem.internat.Edit. 6, 565 (1967).
- 58) A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew.Chem. 80, 197 (1968);
Angew.Chem.internat.Edit. 7, 209 (1968).
- 59) A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Chem.Ber. 101, 2602 (1968).
- 60) A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Chem.Ber. 101, 3883 (1968).
- 61) V. Gutmann, K. Utvary u. M. Bermann, Mh.Chem. 97, 1745 (1966).
- 62) K. Utvary, V. Gutmann u. Ch. Kemenater, Mh.Chem. 96, 1751 (1965).

- 63) M.L. Ziegler, *Angew.Chem.* 79, 322 (1967); *Z.anorg.allg.Chem.* 362, 257 (1968).
- 64) R.A. Shaw, *Chem.Rev.*, 1962, 247.
- 65) H.H. Sisler, H.S. Ahuja u. N.L. Smith, *Inorg.Chem.* 1, 84 (1962).
- 66) R.B. Harvey, J.E. Maywood, *Can.J.Chem.* 33, 1552 (1955).
- 67) E. Larson, R. Marin, *Acta.Chim.Scand.* 5, 1173 (1951); 6, 1473 (1952).
- 68) C.T. Ford, F.E. Dickson u. I.I. Bezman, *Inorg.Chem.* 3, 177 (1964).
- 69) R. Keat u. R.A. Shaw, *J.Chem.Soc. (London)* 1965, 2215;
R. Keat, S.K. Ray u. R.A. Shaw, *J.Chem.Soc. (London)* 1965, 7193.
- 70) G. Engelhardt, E. Steger u. R. Stahlberg, *Z.Naturforschung* 21b, 586 (1966).
- 71) R.A. Shaw, *Rec.chem.Progr.* 28, 243 (1967).
- 72) A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, *Chem.Ber.* 100, 3063 (1967).
- 73) A. Michaelis, *Liebigs Ann.Chem.* 326, 159 (1903).
- 74) R. Böhm, Dissertation, Universität München 1965.
- 75) O.V. Kirsanov, C.A. 1953, 5836, C.A. 1955, 3051;
C.A. 1955, 13161; C.A. 1956, 1647; C.A. 1961, 17551;
C.A. 1961, 18636; C.A. 1961, 21029.
- 76) A. Schmidpeter, K. Düll u. R. Böhm, *Angew.Chem.* 76, 605 (1964).
- 77) A.C. Chapman, W.S. Holmes, N.L. Paddock u. H.T. Searle,
J.Chem.Soc. (London) 1961, 1825.
- 78) P.A. Fowell u. C.T. Mortimer, *Chem. and Ind.* 1960, 444.
- 79) M. Bermann u. K. Utvary, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 31, 271 (1969).
- 80) G. Tesi u. P.J. Slota, *Proc.Chem.Soc.* 404 (1960).
- 81) A. Schmidpeter u. H. Brecht, *Angew.Chem.* 79, 535 (1967);
Angew.Chem.internat.Edit. 6, 564 (1967).
- 82) E. Fluck, *Z.anorg.allg.Chem.* 315, 181 (1962).
- 83) M. Becke-Goehring, Th. Mann u. H.D. Euler, *Chem.Ber.* 94, 193 (1961).
- 84) M. Becke-Goehring u. W. Lehr, *Z.anorg.allg.Chem.* 325, 287 (1963).
- 85) H.P. Latscha, W. Haubold u. M. Becke-Goehring, *Z.anorg.allg.Chem.* 339, 82 (1965).
- 86) E.R. Andrew u. V.T. Wynn, *Proc.Roy.Soc. (London), Ser.A*, 291, 257 (1966).
- 87) A. Schmidpeter, H. Brecht u. J. Ebeling, *Chem.Ber.* 101, 3902 (1968).
- 88) E. Fluck, *Chem.Ber.* 94, 1388 (1961).
- 89) H. Agahigian, G.D. Vickers, J. Poscoe u. J. Bishop, *J.Chem.Phys.* 39, 1621 (1963).
- 90) G.S. Reddy u. C.D. Weis, *J.Org.Chem.* 28, 473 (1963).
- 91) M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck u. W. Goetze, *Chem.Ber.* 94, 1383 (1961).
- 92) R. Klement, O. Koch u. K.H. Wolf, *Naturwissenschaften* 41, 139 (1954).

- 93) R. Klement u. K.H. Wolf, Z.anorg.allg.Chem. 282, 149 (1955)
- 94) R. Appel u. A. Hauss, Angew.Chem. 71, 626 (1959).
- 95) H.H. Sisler, H.S. Ahuja u. N.L. Smith, J.Org.Chem. 26, 1819 (1961).
- 96) E. Zbiral, Tetrahedron Letters, 2005 (1966).
- 97) B. Grushkin, Fr.Pat., 1.345.811; Chem.Abstr. 60, 12055 (1964).
- 98) G. Singh u. H. Zimmer, Oragnomet.Chem.Rev. 2, 279 (1967).
- 99) R. Appel u. A. Hauss, Chem.Ber. 93, 405 (1960).
- 100) R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann.Chem. 618, 53 (1958).
- 101) I.I. Bezman u. J.H. Smalley, Chem.and Ind. 1960, 839.
- 102) N. Schindler, Diplomarbeit, München, 1967.
- 103) J. Ebeling, Dissertation, München, 1968
- 104) R. Appel u. B. Ross, Chem.Ber. 102, 1020 (1969).
- 105) S.R. Jain, W.S. Brey u. H.H. Sisler, Inorg.Chem. 6, 515 (1967).
- 106) A. Schmidpeter u. H. Brecht, Z.Naturforschung, 24b, 179 (1969).
- 107) A. Schmidpeter u. C. Weingand, Z.Naturforschung 24b, 177 (1969)
- 108) E. Fluck u. H. Binder, Z.anorg.allg.Chem. 354, 113 (1967).
- 109) D. Feakins, W.A. Last, N. Neemuchwala u. R.A. Shaw, J.Chem.Soc. (London) 1965, 2804.
- 110) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield u. J.R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227, Interscience Publishers, New York 1967.
- 111) G. Kaess, Dissertation, München, 1962.
- 112) C.D. Schmulbach u. V.R. Miller, Inorg.Chem. 5, 1621 (1966).
- 113) Vgl. dazu Diplomarbeit H. Roßknecht, München, 1969.
- 114) H. Staudinger u. E. Hauser, Helv.chim.Acta 4, 861 (1921).
- 115) K.L. Paciorek u. R.H. Kratzer, J.Org.Chem. 31, 2426 (1966), R.H. Kratzer u. K.L. Paciorek, ibid. 32, 853 (1967).
- 116) O.J. Scherer u. G. Schieder, Chem.Ber. 101, 4184 (1968).
- 117) A. Schmidpeter u. H. Roßknecht, Angew.Chem. 81, 572 (1969), Angew.Chem.intern.Edit. 8, 614 (1969).
- 118) J. Ebeling, M. Avitabile-Leva u. A. Schmidpeter, unveröffentl.
- 119) D.P. Craig u. K.A. R. Mitchell, J.Chem.Soc. (London) 1965, 4682
- 120) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963
 - a) Bd. 12/2, S. 61
 - b) Bd. 12/1, S. 325
- 121) P. Fay u. H.P. Lankelma, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4933 (1952).

- 122) H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse u. T.H. Chao,
J.Amer.Chem.Soc. 78, 5018 (1956).
- 123) P.E. Newallis, J.P. Chupp u. L.C.D. Groenweghe,
J.Org.Chem. 27, 3829 (1962).
- 124) L. Maier, Helv.Chim.Acta, 46, 1812 (1963).
- 125) L. Maier u. J.J. Daly, Chimia 18, 217 (1964).
- 126) H. Tolkmith, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3246 (1963).
- 127) N. Muller, P.C. Lauterbur u. J. Goldenson, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3557 (1956).
- 128) M.L. Nielsen, J.V. Pustinger u. J. Strobel, J.Chem.Eng.Data 9, 167 (1964).
- 129) E.H.M. Ibrahim u. R.A. Shaw, Chem.Comm., 1967, 244.

Lebenslauf

Am 23. Januar 1939 wurde ich als zweites Kind des Landwirts Josef Weingand und seiner Ehefrau Anna Weingand, geb. Orterer, in Tegernsee geboren.

Nach achtjährigem Volksschulbesuch in Wall, Landkreis Miesbach, trat ich im September 1953 in die Oberrealschule Miesbach ein, an der ich im Juli 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, legte dort im Juni 1964 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1966 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Von November 1966 bis Juli 1969 war ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München mit der Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Im August 1968 heiratete ich Fräulein Roswitha Smietana.

Seit April 1969 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am hiesigen Institut tätig.

